541.2
T69

Traube
Über
den
raum
der
atome

UNIVERSITY OF ILLINOIS
LIBRARY

Class 541.2 Book T69 Volume

REMOTE STORAGE

Je 05-10M

The person charging this material is responsible for its return to the library from which it was withdrawn on or before the **Latest Date** stamped below.

Theft, mutilation, and underlining of books are reasons for disciplinary action and may result in dismissal from the University.

To renew call Telephone Center, 333-8400

UNIVERSITY OF ILLINOIS LIBRARY AT URBANA-CHAMPAIGN

DUE: 2-5-82

JAN 26 1982

L161—O-1096

ÜBER DEN

RAUM DER ATOME.

VON

Dr. J. TRAUBE,
Dozent an der Kgl. Technischen Hochschule zu Charlottenburg.

Sonderausgabe

aus der

Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge.

Herausgegeben von Prof. Dr. FELIX B. AHRENS.

Band IV. #7-8

STUTTGART.
VERLAG VON FERDINAND ENKE.
1899.

Druck der Union Deutsche Verlagsgesellschaft in Stuttgart.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

1. Einleitung. Zur Geschichte der Chemie des Raumes 1
2. Molekulare Lösungsvolumina und Atomvolumina anorganischer Verbindungen und Elemente 4
   a) Molekulares Lösungsvolumen und Konzentration der Lösung . . . 4
   b) Molekulares Lösungsvolumen und Temperatur der Lösung . . . 5
   c) Molekulares Lösungsvolumen und Lösungsmittel 6
   d) Molekulares Lösungsvolumen und Ionisation 7
   e) Molekulares Lösungsvolumen und Krystallwasser 7
   f) Molekulares Lösungsvolumen und Molekularvolumen 8
   g) Molekulares Lösungsvolumen und Konstitution; die Atomvolumina der Elemente 9
   h) Grundlagen eines neuen Systems der Elemente 12
   i) Volumen und Isomorphismus 15
   k) Polystorismus und Valenz 16
3. Molekulare Lösungsvolumina und Atomvolumina organischer Verbindungen und Elemente 17
   a) Molekulares Lösungsvolumen und Konzentration der Lösung . . . 17
   b) Molekulares Lösungsvolumen und Temperatur der Lösung 18
   c) Molekulares Lösungsvolumen und Lösungsmittel 19
   d) Molekulares Lösungsvolumen und Molekularvolumen 20
   e) Die Atomvolumina (Atomschwingungsräume) der Elemente in organischen Verbindungen 21
   f) Einfluss der Temperatur auf die Atomschwingungsräume 24
   g) Berechnung der molekularen Lösungsvolumina und Molekularvolumina aus den Atomräumen 25
   h) Molekulares Lösungsvolumen, Molekularvolumen und Konstitution. Ringschliessung und Ringspannung 26
4. Das molekulare Covolumen 29
5. Ausdehnung des Gesetzes von Avogadro auf Flüssigkeiten und feste Stoffe 31
   a) Der Satz von Avogadro, giltig für wässerige Lösungen 31
   b) Der Satz von Avogadro, giltig für homogene Flüssigkeiten . . . 31
   c) Der Satz von Avogadro, giltig für feste Stoffe 34
   d) Bestimmung des Molekulargewichts wasserlöslicher Stoffe 36

80247

Seite

e) Bestimmung des Molekulargewichts im Gaszustande aus der Dichte homogener Flüssigkeiten, sowie Lösungen fester und flüssiger Stoffe in nichtwässerigen Lösungsmitteln 38
f) Bestimmung des Molekulargewichts homogener Flüssigkeiten (Bestimmung der Associationsfaktoren) 40
g) Bestimmung des Molekulargewichts fester Stoffe 42
6. Ausdehnung des Volumgesetzes der Gase von Gay-Lussac auf Lösungen und homogene Flüssigkeiten 42
7. Zur Theorie der komplexen Verbindungen 43
8. Die Elemente und das molekulare Covolumen 46
9. Das Kontraktionsgesetz für wässerige Lösungen 47
10. Das Kontraktionsgesetz und die Lösungstheorie von van't Hoff-Arrhenius 51
11. Lichtbrechung und Volumen. Das Kernvolumen der Atome 54
12. Das Gesetz von Boyle und Gay-Lussac, ausgedehnt auf homogene Flüssigkeiten und feste Stoffe. Erweiterung der Theorie von van der Waals . 60
a) Die Schwingungsvolumina der Atome, und die Grösse b von van der Waals 60
b) Berechnung des Kohäsionsdrucks (Molekulardrucks, Binnendrucks) 62
c) Berechnung der kritischen Grössen sowie der Verdampfungswärmen aus der Dichte der Flüssigkeiten 65
d) Einfluss der Temperatur auf das molekulare Covolumen. Das Temperaturgesetz von Gay-Lussac 66
e) Ausdehnung der Gasgesetze auf feste Stoffe 68
13. Zur Kinetik der Flüssigkeiten 68
14. Das atomare Covolumen. Weitere Ausdehnung der Gasgesetze von Molekel zu Atom, Volumen und Affinität 70
15. Volumen und Aether 73
a) Gebundener und freier Aether, und deren relative Dichte 73
b) Die elektrische Ladung der Ionen. Das Kontraktionsgesetz und das elektrolytische Gesetz von Faraday 75
16. Schlussbemerkungen 77
Litteratur 77

Ueber den Raum der Atome[1].

Von

Dr. J. Traube,

Dozent an der Kgl. Technischen Hochschule zu Charlottenburg.

1. Einleitung. Zur Geschichte der Chemie des Raumes[2].

Die ersten grundlegenden Arbeiten auf dem Volumgebiete verdanken wir Hermann Kopp. Dieser Forscher gelangte zu dem Ergebnisse, dass das Molekularvolumen von Verbindungen bei ihrem Siedepunkte sich additiv aus einer Summe entsprechendem Atomräume darstellen lasse, welche durch einen Vergleich der Volumina verwandter Verbindungen berechnet wurden. Kopp gelangt auf diesem Wege zu einer Regel, mit deren Hilfe er das Molekularvolumen aus den Atomräumen in vielen Fällen in Uebereinstimmung mit dem Experimente berechnen konnte.

Bei der Bearbeitung eines umfassenden weiteren Materials durch andere Forscher, wie Buff, Ramsay, Thorpe, Lossen, L. Meyer, R. Schiff u. A., zeigte sich indessen, dass Kopps Regel in vielen Fällen in schlechter Uebereinstimmung mit den Thatsachen stand.

[1]) Mehrfach von massgebender Seite aufgefordert, den Inhalt meiner in verschiedensten Zeitschriften veröffentlichten Volumarbeiten zusammenzustellen, habe ich mich um so eher veranlasst gesehen, diesem Wunsche nachzukommen, als meine Ansichten sich in verschiedenen Punkten im Laufe der Untersuchungen geändert haben, und es mir darauf ankam, etwaige Missverständnisse in dieser Hinsicht zu beseitigen. Auch erschien mir eine solche Zusammenstellung als Grundlage für weitere Forschungen auf diesem Gebiete notwendig. Die Arbeit enthält auch viel Neues, insbesondere wurde über die Kapitel 7, 8, 14 und 15 bisher noch nichts veröffentlicht, auch die Kapitel 11 und 12b enthalten vielfach Neues.

[2]) Die Litteratur zur Geschichte der Raumchemie vergl. Ostwald, Lehrb. allg. Chemie I. 356, 1891.

Horstmann machte den Vorschlag, die Volumina der Stoffe anstatt bei den Siedetemperaturen bei gewöhnlicher und gleicher Temperatur zu vergleichen. Da Horstmann aber den Einfluss des molekularen Covolumens (vergl. w. u.) übersah, so bedeuten auch seine Arbeiten keinen erheblichen Fortschritt gegenüber seinen Vorgängern.

Einen besonderen Weg zur Aufklärung der den Raum der Molekeln und Atome beherrschenden Gesetzmässigkeiten wählte Kopps Zeitgenosse Schröder. Ob in Schröders Bemühungen, multiple Beziehungen der Atomräume aufzufinden, bei vielem Falschen nicht ein Körnchen Wahrheit enthalten ist, lässt sich auch heute noch nicht entscheiden. Dasselbe gilt für die sehr eigenartigen Arbeiten von Groshans, deren Abschätzung auf Wert oder Unwert wohl erst der Zukunft vorbehalten bleibt.

In Bezug auf die volumetrische Bearbeitung der Lösungen erwähne ich nur die Arbeiten von Favre und Valson[1]), Nicol[2]), Groshans[3]), Gerlach[4]) und G. C. Schmidt[5]). Es sind dieses die Forscher, welche sich vor mir bereits mit derjenigen Volumgrösse beschäftigt haben, welche von mir als molekulares Lösungsvolumen bezeichnet wurde. Insbesondere sei auf die von Nicol festgestellten Regelmässigkeiten hingewiesen. Gerlach hat sich durch seine Zusammenstellung und selbständige Bestimmung zahlreicher spezifischer Gewichte sehr verdient gemacht. G. C. Schmidt's Arbeit über die Beziehungen der molekularen Lösungsvolumina zur elektrolytischen Dissociation hat mich zu meinen Untersuchungen auf diesem Gebiete veranlasst. Auf die sehr beachtenswerten Arbeiten von F. Kohlrausch und Hallwachs[6]), welche zeitlich meinen ersten Untersuchungen folgen, werde ich noch Gelegenheit nehmen, weiter unten zurückzukommen.

Beim Beginn meiner eigenen Untersuchungen[7]) ging ich von der Voraussetzung aus, dass es zweckmässiger sein müsse, die Atom-

---

[1]) Favre und Valson, Compt. rend. **79**, 968 u. 1037, 1874.

[2]) Nicol, Phil. Mag. (5) **16**, 121, 1883 u. **18**, 179, 1884.

[3]) Groshans, Wied. Ann. **20**, 493, 1883.

[4]) Gerlach, Fresen. Zeitschr. anal. Chemie **28**, 300 u. 483, 1889.

[5]) Schmidt, Wien. Sitzber. II b **99**, 51, 1890.

[6]) Kohlrausch und Hallwachs, Wied. Ann. **53**, 14, 1894 und Kohlrausch, ibid. **56**, 185, 1895.

[7]) Am Schlusse dieser Arbeit findet sich die gesamte auf meine Arbeiten bezügliche Litteratur zusammengestellt. Ich habe im Texte durch eingeklammerte Zahlen auf die entsprechenden Mitteilungen hingewiesen.

volumina der Elemente aus verdünnten, namentlich wässerigen Lösungen der Stoffe abzuleiten, als, dem Beispiele Kopps folgend, dieselben aus den Molekularräumen homogener flüssiger und fester Stoffe zu berechnen.

Es war anzunehmen, dass der ungleiche Associationsgrad vieler festen und flüssigen Verbindungen einen wesentlichen, etwaige Gesetzmässigkeiten störenden, Einfluss auf das Molekularvolumen ausüben müsse; der Umstand, dass die Koppsche Regel so häufig im Stich liess, hing offenbar unter anderem mit den Einflusse der Association zusammen.

In verdünnten, namentlich wässerigen Lösungen fanden sich die Stoffe, sofern man dem Einflusse der Ionisation Rechnung trägt, in durchaus vergleichbarem Zustande, und es galt somit, sich einer Volumgrösse zu bedienen, welche bestimmte Schlüsse zunächst auf das Molekularvolumen des gelösten Stoffes zu ziehen gestattete: Eine solche Grösse fand sich in dem molekularen Lösungsvolumen.

Ist m das Molekulargewicht eines gelösten Stoffes in Grammen, l die Menge eines Lösungsmittels, welche auf einer Grammmolekel des gelösten Stoffes in der Lösung enthalten ist, bezeichnen d die Dichte der Lösung, und δ die Dichte des in der Lösung enthaltenen Lösungsmittels, so wurde die in cc gemessene Grösse

$$v_m = \frac{m+l}{d} - \frac{l}{\delta}$$

von mir als molekulares Lösungsvolumen des gelösten Stoffes bezeichnet. Wäre die Dichte des Lösungsmittels in der Lösung gleich der Dichte des Lösungsmittels als solchem, so würde, wie leicht einzusehen ist, das molekulare Lösungsvolumen identisch sein mit dem Molekularvolumen des gelösten Stoffes. Im Laufe der Untersuchungen hat sich aber herausgestellt, dass einige Lösungsmittel, namentlich Wasser, Methylalkohol etc. beim Uebergange in eine Lösung eine Kontraktion erleiden (3) u. (5), so dass für manche Lösungsmittel, insbesondere für Lösungen in Wasser die Begriffe: Molekularvolumen des gelösten Stoffes und molekulares Lösungsvolumen streng auseinandergehalten werden müssen. Dass indessen molekulares Lösungsvolumen und Molekularvolumen eines gelösten Stoffes in allernächster Beziehung zu einander stehen mussten, ergab sehr bald ein Vergleich der molekularen Lösungsvolumina verwandter Stoffe.

Es zeigte sich sowohl auf dem Gebiete der Lösungen anorganischer wie organischer Stoffe, dass einer bestimmten Zusammensetzungs-

differenz, beispielsweise der Differenz K—Na oder der CH_2-gruppe, auch annähernd gleiche Differenzen der molekularen Lösungsvolumina, sowie der Molekularvolumina für den homogenen Zustand entsprachen, nur mit dem Unterschiede, dass die aus wässerigen Lösungen berechneten Differenzen weit geringeren Schwankungen unterworfen waren als die Differenzen der Molekularvolumina aus homogenen Stoffen (3), (5) u. (10). Unsere Voraussetzung bestätigte sich somit, und man hatte in der Untersuchung verdünnter, insbesondere wässeriger Lösungen ein Mittel, die genaueren Werte der Atomvolumina frei von dem Einflusse der Association abzuleiten.

2. Molekulare Lösungsvolumina und Atomvolumina anorganischer Verbindungen und Elemente.

a) Molekulares Lösungsvolumen und Konzentration der Lösung.

In wässerigen Lösungen nimmt das molekulare Lösungsvolumen bei den Elektrolyten mit zunehmender Verdünnung fast ausnahmslos (2) ab, und wird bei hinreichender Verdünnung in den meisten Fällen konstant oder annähernd konstant (1), (2), (5) u. (10).

Namentlich Kohlrausch und Hallwachs[1]) haben mit Hilfe der von ihnen ausserordentlich verfeinerten hydrostatischen Methode zur Bestimmung spezifischer Gewichte die Aenderung des molekularen Lösungsvolumens mit der Konzentration bis zu sehr grossen Verdünnungsgraden festgestellt. Wie sich hierbei das molekulare Lösungsvolumen ändert, mögen die folgenden den Abhandlungen der genannten Verfasser entlehnten Beispiele zeigen:

g Aeq. / Liter	NaCl 18° v_m	$\frac{1}{2}H_2SO_4$ 18° v_m
0,0025	—	6,93
0,005	16,39	7,94
0,01	16,15	9,32
0,02	16,22	10,92
0,05	16,37	12,77
0,1	16,57	14,05
0,2	16,80	15,14
0,3	16,99	15,67
0,5	17,32	16,25
1	17,97	16,96
3	19,72	17,93
5	20,90	18,52

[1]) Kohlrausch und Hallwachs, Wied. Ann. **53**, 14, 1894 und Kohlrausch, Wied. Ann. **56**, 185, 1895.

Wie das Chlornatrium verhalten sich die meisten anderen binären Elektrolyte, sowie auch vielfach die Nichtleiter (10). Der Endwert für grosse Verdünnungen darf hier als annähernd konstant angesehen werden. Die entsprechende Kurve verläuft geradlinig. Dem gegenüber ist für die Schwefelsäurelösungen eine Konstanz des Endwertes nicht vorhanden. Die bei grösseren Konzentrationen annähernd geradlinig verlaufende Kurve erfährt bei einem Gehalte von etwa $0{,}25 \frac{\text{g Aeq.}}{\text{Liter}}$ eine scharfe Biegung, welche wahrscheinlich mit der Ionisation zusammenhängt. Aehnlich der Schwefelsäure verhalten sich Stoffe, wie Magnesiumsulfat, Phosphorsäure etc.

Berechnet man für ein mittleres auf Aequivalente bezogenes Konzentrationsintervall die Werte Δv_m, d. h. die Unterschiede der molekularen Lösungsvolumina mit der Konzentration, so wachsen im allgemeinen die Werte Δv_m von einem Nichtleiter zu einem binären Elektrolyten, und wiederum von einem binären zu einem ternären Elektrolyten (1). Diese Verhältnisse erinnern an ähnliche Verhältnisse beim elektrolytischen Leitvermögen.

b) Molekulares Lösungsvolumen und Temperatur der Lösung.

Der Einfluss der Temperatur auf das molekulare Lösungsvolumen bedarf noch eines eingehenden Studiums[1]). Für die wässerigen Lösungen der Alkali-, sowie einiger anderen Salze hat sich mir ergeben (555), dass von Temperaturen oberhalb 0^0 aufwärts zunächst eine Zunahme des molekularen Lösungsvolumens erfolgt; für eine bestimmte mittlere oder höhere Temperatur erreicht das molekulare Lösungsvolumen ein Maximum, und nimmt demgemäss von dieser Temperatur an aufwärts mit wachsender Temperatur ab. Nicht in allen Fällen entspricht einer gleichen Temperaturzunahme bei verwandten Salzen eine gleiche Zunahme oder Abnahme des molekularen Lösungsvolumens, beispielsweise nicht für die Salze $CaCl_2$ und $BaCl_2$[2]) im Gegensatze zu den Salzen der Alkalielemente. Dieser Umstand ist beachtenswert, insofern die für gewöhnliche Temperatur festgestellten Gesetzmässigkeiten

---

[1]) An zuverlässigem Material zur Berechnung würde es nicht fehlen, vergl. u. a. Tammann, Zeitschr. Physikal. Chem. **16**, 91, 143 u. 695 sowie **17**, 620, 1895; Lannoy, ibid **18**, 450, 1895 und Forch, Wied. Ann. **55**, 100, 1895.

[2]) Vielleicht hängt dies mit dem Krystallwassergehalte zusammen.

vielfach eine Verschiebung erleiden könnten, wenn man die molekularen Lösungsvolumina bei anderen Temperaturen vergleichen würde.

c) Molekulares Lösungsvolumen und Lösungsmittel.

Auch nach dieser Richtung sind eingehendere Studien erwünscht[1]). Ausser meinen gelegentlichen Mitteilungen in (559) habe ich noch zahlreiche bisher nicht veröffentlichte Bestimmungen des molekularen Lösungsvolumens von Salzlösungen in Methyl- und Aethylalkohol, Aceton etc. vorgenommen, ohne dass ich behaupten könnte, zu völlig klaren Anschauungen über die hier massgebenden Verhältnisse gelangt zu sein. Sehr erschwerend auf die Erkenntnis wirkt hier der ungleiche Associations- und Ionisationsgrad der in verschiedenen Lösungsmitteln gelösten Stoffe, der sich nicht immer berechnen lässt. Immerhin bin ich zu einigen bemerkenswerten Ergebnissen gelangt.

So hat sich gezeigt, dass allgemein Salze in Methylalkohol ein wesentlich geringeres molekulares Lösungsvolumen besitzen als in Wasser. Einer 10%igen Kaliumjodidlösung in Wasser entspricht bei 15° das molekulare Lösungsvolumen 45,6, in Methylalkohol dagegen ist $v_m = 26{,}0$. Ungefähr dieselbe Differenz berechnet man für die Salze NaBr, NH_4NO_3, KCN etc., mehr als die doppelte Differenz für 10 bis 20%ige Lösungen von $BaBr_2$; ebenso sind die Zahlenwerte v_m methylalkoholischer Lösungen von $MgSO_4$, $ZnSO_4$, $CoSO_4$ etc. wesentlich geringer als für wässerige Lösungen, und auch das nichtionisierte Quecksilbercyanid hat in Methylalkohol ein gleichfalls viel geringeres molekulares Lösungsvolumen als in Wasser. Man kann, wie wir weiter sehen werden, dies Ergebnis auch so aussprechen, dass allgemein bei der Auflösung von Salzen in Methylalkohol grössere Kontraktionen entstehen als im Wasser. Die Ergebnisse für Aethylalkohol sind ähnlich, nur sind die Kontraktionen weniger bedeutend. Anscheinend steht die Grösse der Kontraktion in naher Beziehung zur Association der Lösungsmittel sowie ihrer ionisierenden Kraft. Es sei an das elektrische Leitvermögen methylalkoholischer Lösungen erinnert.

---

[1]) Litteratur über diesen Gegenstand siehe: Perkin, Journ. chem. Soc. Trans. **55**, 640, 1889 u. Proc. Chem. Soc. 244, 1893. Ref. Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 563, 1894. Bach, Zeitschr. Physik. Chem. **9**, 258, 1892. Schönrock, ibid. **11**, 769, 1893. Humburg, ibid. **12**, 403, 1893. Andrews und Ende, ibid. **17**, 136, 1894. Le Blanc und Rohland, ibid. **19**, 263, 1896. H. Schiff, ibid. **21**, 280, 1897. Schröder, Ber. d. d. chem. Ges. Ref. **19**, 161, 1886. Jahn, Wied. Ann. **43**, 296, 1891. Vollmer, Wied. Ann. **52**, 329, 1894.

d) Molekulares Lösungsvolumen und Ionisation.

Der Einfluss der Ionisation auf das molekulare Lösungsvolumen ist in unzweideutiger Weise zuerst von mir festgestellt worden (1) u. (8). Derselbe folgt besonders aus der in ($1_{25\,28}$) gegebenen Zusammenstellung der molekularen Lösungsvolumina der wässerigen Lösungen von Säuren und ihren Natriumsalzen. Ein kleiner Auszug dieser Tabelle sei hier wiedergegeben. Δv_m ist die Differenz der molekularen Lösungsvolumina für den Unterschied H—Na; i ist der bekannte Koëffizient von van't Hoff, und unter c befindet sich die Konzentration der Lösungen in Aequivalenten pro Liter.

	Δv_m (H−Na)	i	c
Chlorwasserstoffsäure .	1,0	1,82	0,5
Bromwasserstoffsäure .	0,3	1,84	0,5
Salpetersäure	0,4	1,87	0,5
Schwefelsäure	$2 \times 5{,}9$	2,08	1,0
Oxalsäure	$2 \times 8{,}9$	1,37	0,25
Arsensäure	12,4	1,24	0,125
Essigsäure	12,1	1,006	0,5
Malonsäure	$2 \times 12{,}8$	1,075	0,25

Bei völliger Ionisation von Säure und Natriumsalz ist die Differenz der molekularen Lösungsvolumina für H—Na (vergl. w. u. p. 51) etwa $= 1{,}5$; ist die Säure nicht ionisiert, so gelangt man zu der — mittleren — Differenz [1]) H—Na = 15,0.

Man kann sehr angenähert aus den Werten Δv_m bei Berücksichtigung der Zahl der Ionen, in welche die Molekel zerfällt, den Ionisationskoëffizienten berechnen. Es wäre wohl wünschenswert, dass man diese Methode, welche an Einfachheit den anderen Methoden sicherlich nicht nachsteht, einmal eingehender in Betracht zieht.

e) Molekulares Lösungsvolumen und Krystallwasser (1), (2), (3), (4) u. (25).

Es seien hier zunächst einige Zahlen aus meiner Mitteilung (1) wiedergegeben. v_m ist das molekulare Lösungsvolumen für wässerige Lösungen von p Gewichtsprozenten bei gewöhnlicher Temperatur.

---

[1]) Vergl. (10) und weiter unten p. 51.

$(NH_4)_2SO_4$		$ZnSO_4$		$ZnSO_4 + 7H_2O$	
p	v_m	p	v_m	p	v_m
1	57,2	2,80	0,5	5	126,6
5	58,4	5,61	0,6	10	126,7
10	60,3	8,42	2,4	15	128,5
15	62,3	11,22	3,4	20	129,5
20	64,1	16,83	6,3	30	132,4
30	67,4	22,44	8,2	40	134,3
40	70,7	28,85	11,4	50	137,5
50	72,9	33,66	13,9	60	140,0
100	74,5	100	46,3	100	142,8

Die v_m-Kurve für $(NH_4)_2SO_4$ ist charakteristisch für ein krystallwasserfreies Salz. Der Wert für festes Salz schliesst sich eng an die Werte der konzentrirtesten Lösungen an. Dagegen findet für den mit Krystallwasser krystallisierenden Zinkvitriol ein solcher Anschluss der Werte v_m nur statt, wenn wir der Berechnung von p die Formel $ZnSO_4 + 7H_2O$ zu Grunde legen. Dies Verhalten des Zinkvitriols ist typisch für die meisten anderen krystallwasserhaltigen Salze (2) u. (4). In grossen Verdünnungen werden die molekularen Lösungsvolumina vieler krystallwasserhaltigen Salze, wenn man dieselben als wasserfrei in Rechnung zieht, in wässeriger Lösung negativ.

Während diese Thatsachen entschieden zu Gunsten der Ansicht sprechen, dass viele Salze ihr Krystallwasser in der Lösung beibehalten, ist eine andere Thatsache zu erwähnen, welche mir früher mit der Annahme von Krystallwasser unvereinbar erschien. Es zeigt sich nämlich, dass die Differenz der molekularen Lösungsvolumina von $\frac{1}{2}\ K_2SO_4 - \frac{1}{2}\ Na_2SO_4 - \frac{1}{2}\ Li_2SO_4 - \frac{1}{2}\ Ag_2SO_4$ fast genau so gross ist wie von KNO_3—$NaNO_3$—$LiNO_3$—$AgNO_3$, und derartige Beispiele lassen sich viele aufzählen. Ein bestimmtes Ion, beispielsweise SO_4 bewirkt stets dieselbe Kontraktion, unabhängig von einem etwaigen Krystallwassergehalt, und unabhängig von dem anderen Ion, mit welchen es in dem Salze verbunden ist. Dieser scheinbare Widerspruch wird aber weiter unten (vergl. Kap. 7 über complexe Verbindungen p. 44) gehoben, und es ist gegenwärtig auch aus anderen gewichtigen Gründen (25494) kaum zweifelhaft, dass krystallwasserhaltige Salze sowohl in konzentrierten, wie verdünnten Lösungen ihr Krystallwasser beibehalten können.

f) **Molekulares Lösungsvolumen und Molekularvolumen** (1), (2), (3) u. (5).

Subtrahiert man die aus verdünnten wässerigen Lösungen berechneten molekularen Lösungsvolumina eines Kalium- und Natrium-

salzes voneinander, so ergeben sich recht gleichmässige Differenzen[1]). So wird Δv_m für K—Na = 9,6; 9,4; 9,3; 10,3; 9,9 und 9,5, je nachdem man die Chloride, Bromide, Nitrate, Chlorate, Hydroxyde oder Sulfate für die Berechnung wählt. Berechnet man aus denselben Salzen die Differenz K—Na der Molekularvolumina für den festen Zustand, so ergeben sich nacheinander die Differenzen 10,5; 10,5; 10,4; 9,5; 8,7 und 6,3.

Man sieht, die Unterschiede für den gelösten Zustand sind viel gleichmässiger als für den festen Zustand. Was für den festen Zustand Regel ist, wird für verdünnte wässerige Lösungen Gesetz. Das Verhalten der Kalium- und Natriumsalze ist auch für alle anderen Salzpaare typisch. Der hauptsächlichste Grund für die häufig nicht vorhandene Gleichmässigkeit der Differenzen im festen Zustande liegt wohl in der ungleichen Association; jedoch können auch andere Gründe hierbei in Betracht kommen (5$_{65}$).

Von besonderer Bedeutung ist der Umstand, dass, wo immer sich gleichmässige Differenzen entsprechender Salzpaare für den festen Zustand zeigen, dieselben gleich werden den Differenzen für den gelösten Zustand (5$_{64}$). Hieraus folgt, dass ein Vergleich der molekularen Lösungsvolumina gelöster Stoffe aus verdünnten wässerigen Lösungen uns zur Kenntnis der Atomvolumina der Elemente — frei von dem Einflusse der Association — führen muss.

g) Molekulares Lösungsvolumen und Konstitution; die Atomvolumina der Elemente (2), (3), (4), (5) u. (10).

Dieses Kapitel hat zu einer Reihe recht interessanter Ergebnisse geführt. Gerade die einfachen Volumbeziehungen der Alkalielemente und Wasserstoffverbindungen (2$_{19}$) haben mich zu einer umfassenderen Bearbeitung des Volumgebietes veranlasst.

Allmählich hat sich hierbei immer mehr herausgestellt, dass eine einwandfreie Berechnung der Atomvolumina der Elemente nur dann möglich sein wird, wenn man nach der Methode von Kohlrausch und Hallwachs die molekularen Lösungsvolumina für verdünnteste Lösungen feststellt. Es liegen nach dieser Richtung bis jetzt eine Anzahl Bestimmungen vor von Kohlrausch und Hallwachs[2]),

---

[1]) Die Differenzen werden noch gleichmässiger, wenn man zu grössten Verdünnungen übergeht.

[2]) F. Kohlrausch und Hallwachs, Wied. Ann. **53**, 14, 1894.

Kohlrausch[1]), Tamman[2]), Dijken[3]), Hallwachs[4]) und mir. Meine hierher gehörigen Werte sollen später veröffentlicht werden; auch wird es meine Aufgabe sein, so viel als möglich das bisher nur pyknometrisch bearbeitete umfangreiche Material nach der Methode von Kohlrausch und Hallwachs neu zu bearbeiten.

Immerhin möchte ich an zwei bereits eingehender bearbeiteten Klassen von Elementen: 1. der Gruppe der Alkali- und verwandter Elemente, 2. der Gruppe der Halogene, zeigen, wie einfach die Volumenbeziehungen sind, welche sich aus verdünnten wässerigen Lösungen ableiten.

Der Raum für das gr-Wasserstoffatom[5]) ist nach (10$_{85}$) bei $15^0 = 3{,}1$ cc. Ein Vergleich verdünntester Lösungen von Salzsäure und Chlornatrium (vergl. Kohlrausch und Hallwachs l. c.) führt danach für Natrium zu dem Atomvolumen = 1,6 cc, vergl. auch (2$_{20}$). Lithium hat bis auf $\pm$ 0,5 cc dasselbe Atomvolumen wie Natrium, vergl. (2$_{20}$), (5$_{18}$) Dijken l. c.

Das Atomvolumen des Kaliums ist um 9,9 cc grösser als dasjenige des Natriums (vergl. neuere Bestimmungen von mir, Dijken, Kohlrausch und Hallwachs (2$_2$) u. (5$_{23}$)); demnach = 11,5 cc.

Das Radikal Ammonium hat das Volumen = 20,8 cc [vergl. Dijken (2$_{21}$) u. (5$_{23}$)]. Die Differenz NH_4—K ist demnach nur wenig verschieden von K—Na.

Thallium hat nach meinen neuesten, nach der Methode von Kohlrausch und Hallwachs ausgeführten Untersuchungen in den dem Kalium entsprechenden Verbindungen ein Atomvolumen, welches höchstens um 1,5 cc grösser ist als dasjenige dieses Elementes (vergl. auch 5$_{24}$), 204,1 Teile Thallium nehmen daher annähernd denselben Raum ein wie 39,1 Teile Kalium.

Rubidium hat nach neuesten Untersuchungen von mir das Atomvolumen 17,2 und Cäsium = 24,4. Die früher ausgesprochene Ansicht (2$_{22}$) u. (5$_{23}$), dass das Volumen des Ammoniums gleich dem

---

[1]) F. Kohlrausch, Wied. Ann. **56**, 185, 1895.

[2]) Tamman, Zeitschr. Physik. Chemie **16**, 94, 1894.

[3]) Dijken, Zeitschr. Physik. Chemie **24**, 107, 1897.

[4]) Hallwachs, Wied. Ann. **68**, 1, 1899.

[5]) Dies ist der Raum für nichtionisierten Wasserstoff. Ob wir berechtigt sind, wie wir es hier thun, den Raum für nichtionisierten und ionisierten Wasserstoff gleich gross zu setzen, ist eine nicht mit Sicherheit zu entscheidende Frage. Zu beachten ist, dass die Refraktion des Wasserstoffs bei der Ionisation anscheinend eine Aenderung erfährt. Hallwachs, Wied. Ann. **88**, 45, 1899.

Atomvolumen des Rubidiums sei, ist nicht richtig. Die Differenz Cs — Rb ist = 7,2; Rb — K = 5,7.

Gleiches oder sehr angenähert gleiches Atomvolumen mit Natrium und Lithium haben die Elemente Quecksilber, Kupfer, Silber und Gold in den einwertigen Verbindungen (519) u. f.

Demnach haben 6 Elemente in entsprechenden Verbindungen gleiches Atomvolumen: Na, Li, Ag, Hg, Au und Cu, der Wasserstoff hat ein nur wenig grösseres Atomvolumen. Vom Natrium zweigt sich ab die Reihe Na — K — NH_4 mit annähernd gleichen Volumenunterschieden. Neben Kalium steht das in seinen einwertigen Verbindungen annähernd gleichvolumige Thallium, während die Elemente K – Rb — Cs eine Reihe bilden mit anscheinend ungleichen Volumenunterschieden [1]).

Die Elemente als solche haben meist andere Volumina als die Elemente in ihren Verbindungen. Für die Elemente der Alkalien gelten annähernd multiple Beziehungen, denn es ist das Atomvolumen

von Lithium = 1 × 11,9
„ Natrium = 2 × 11,8
„ Kalium = 4 × 11,4
„ Rubidium = 5 × 11,2
„ Cäsium = 6 × 11,8

Ob ein dem Natrium und Kalium ähnliches Element, mit einem Atomvolumen von etwa 3 × 11,6 noch besteht, muss die Zukunft lehren.

Die Schwermetalle Tl, Cu, Hg, Ag und Au sind — als Elemente — den Alkalielementen nicht verwandt; dementsprechend stehen auch die Atomvolumina in keiner gegenseitigen Beziehung. Die verwandten Elemente Ag und Au haben als solche annähernd gleiche Atomvolumina 10,3 bezw. 10,2.

Gruppe der Halogene. Die (scheinbaren) Atomvolumina der flüssigen bezw. festen Elemente Chlor, Brom, Jod als solche sind 25,6; 25,1 und 25,7 cc (vergl. w. u. p. 46). Gleiches Atomvolumen = 13,2 cc haben die Elemente Chlor, Brom und Jod, in den monohalogenierten Fettsäuren (1096) u. f.; dasselbe Volumen = 13,2 hat

---

[1]) Sehr bemerkenswert ist ein Vergleich der von Dijken l. c. aus verdünnten Lösungen berechneten Molekularrefraktionen von H, Li, Na, K, NH_4-Verbindungen. Danach sind auch die Atomrefraktionen (bezw. Kernräume vergl. w. u. p. 54) von H, Li und Na annähernd gleich, während diejenigen von Na, K, NH_4 um die gleiche Differenz anwachsen. Die aus der Lichtbrechung berechneten Kernräume stehen somit auch hier in einfachster Beziehung zu den aus den Dichten berechneten Schwingungsräumen der Elemente, vergl. w. u. p. 54 u. f.

das Radikal CN in der Cyanessigsäure. Das Volumen des Fluors in der Fluoressigsäure ist = 5,0 cc, annähernd gleich demjenigen des Sauerstoffs = 5,5. Hiermit hängt wohl der Umstand zusammen, dass Sauerstoff und Fluor sich in gewissen Klassen von Verbindungen isomorph vertreten können.

In Chloraten und Bromaten haben Chlor und Brom gleiches Volumen (541); ein abweichendes hat dagegen das Jod in den Jodaten. Annähernd gleiches Atomvolumen haben Chlor und Mangan in Perchloraten und Permanganaten (542). In den Metallhalogeniden (540) wächst das Atomvolumen sehr erheblich von Fl : Cl : Br : J. Der Unterschied J—Br ist nach meinen neuesten Bestimmungen = 10,9, Br — Cl = 7,4 und Cl — Fl = etwa 15 cc.

Sehr beachtenswert ist es, dass aus verdünntesten Lösungen von N_3Na und BrNa sich das molekulare Lösungsvolumen für beide Salze = 23,6 cc bei 18° berechnet. Der Stickstoffring N_3 und das Bromatom haben somit gleiches Volumen.

In den anderen Klassen der Elemente sind die Volumenbeziehungen nicht minder einfach, als bei den Elementen der Alkalien und Halogene (3), (4), (5) u. (6); weitere Arbeiten hierüber sind beabsichtigt.

h) Grundlagen eines neuen Systems der Elemente (3), (4) u. (6).

Das periodische System der Elemente ist mit grossen Mängeln behaftet.

Verschiedentlich finden wir ein Element nicht an demjenigen Platze, auf welchen es auf Grund seiner verwandtschaftlichen Beziehungen gehört.

In der Anordnung, welche Mendelejeff dem Systeme gibt, findet sich Hg anstatt neben Cu, neben Zn und Cd, Na nicht zwischen Li und K, sondern neben Cu und Ag, Mn neben Fl etc. etc.

Wählt man andere Anordnungen, so verschwinden gewisse Mängel, aber es kommen ebensoviel neue hinzu.

Häufig ist ein Element verschiedenen Elementen ähnlich, die ganz verschiedenen Gruppen angehören. Das periodische System weist aber jedem Elemente nur einen bestimmten Platz an. Hierin liegt, wie mir scheint, ein so schwerer Vorwurf gegen dieses System, dass dasselbe trotz aller Bewunderung, die man demselben entgegenbringt, an dieser Klippe scheitern muss.

Chrom gehört wie zum Aluminium, ebenso zum Molybdän und

zum Wolfram. Kupfer steht dem Quecksilber, wie auch dem Zink kaum weniger nahe als dem Silber. Thallium ist gewiss verwandt dem Gallium und Indium, aber kaum weniger dem Kalium, wie andererseits dem Blei. Mangan gehört den verschiedensten Reihen an etc. etc.

Um die Periodicität gewisser Eigenschaften, wie beispielsweise die Wertigkeit zu zeigen, ist man dem System zu liebe mit grösster Willkür vorgegangen; man wählt diejenige Wertigkeit, welche am besten in das System hineinpasst.

Wasserstoff findet keinen Platz im System, Tellur steht an der Stelle von Jod, die Versuche, Argon, Helium etc. im System unterzubringen, sind wohl kaum als gelungen anzusehen, und selbst in Bezug auf den Platz, den die Elemente Beryllium, wie andererseits Cer etc. einnehmen, kann man trotz der neuesten Arbeiten über diese Elemente sehr verschiedener Meinung sein.

Die Hypothese von der Einheit der Materie, welche den ersten Anstoss zum Aufsuchen der Atomgewichtsbeziehungen gegeben hat, ist eine Hypothese von grosser Wahrscheinlichkeit. Ob ein Atom in analoger Weise aus Uratomen aufgebaut ist wie eine Molekel aus Atomen, wissen wir nicht; diese Annahme ist sogar sehr zweifelhaft. Immerhin aber ist es bemerkenswert, dass viele Zahlenbeziehungen der Atomgewichte an ähnliche Zahlenbeziehungen der Molekulargewichte erinnern (arithmetische Reihendifferenzen, Isomerie und Polymerie verwandter Elemente, paares oder unpaares Anwachsen der Wertigkeit etc.).

Wir wissen nun, dass für die Eigenschaften der Verbindungen das Molekulargewicht nicht allein massgebend ist. Würden wir aus der grossen Menge organischer Verbindungen eine grössere Anzahl herausgreifen, und dieselben nur nach der Grösse des Molekulargewichtes ordnen, so würde auch hier sich, bis zu einem gewissen Grade, eine Periodicität der Eigenschaften ergeben. Fände sich in diesem Systeme etwa zwischen Aethylalkohol und Butylalkohol eine Lücke, so könnte man die Existenz und die Eigenschaften dieses unbekannten Propylalkohols in gleicher Weise vorhersagen, wie dieses in Bezug auf das Germanium und Gallium gelungen ist. Dennoch wissen wir, dass ein solches System der organischen Verbindungen unbrauchbar ist, da die Eigenschaften dieser Verbindungen ausser vom Molekulargewicht, auch noch von anderen Faktoren abhängen. Offenbar gilt aber dasselbe für ein System der Elemente, und ein System, welches sich nur auf die Grösse der Atomgewichte stützt, ist auf einem zu einseitigen Prinzip aufgebaut.

Raum und Masse sind die fundamentalsten Eigenschaften der Atome. Einfache Zahlenbeziehungen zwischen den Atomräumen der Elemente sind mindestens so zahlreich vorhanden wie für die Atommassen. Welche Abhängigkeit besteht zwischen Atommasse und Atomvolumen, ist uns unbekannt; es ist aber ganz unverkennbar, dass die Eigenschaften der Elemente mindestens ebenso, wenn nicht mehr, abhängig sind vom Atomvolumen als vom Atomgewicht.

Zwischen den Atomräumen verwandter Elemente finden sich vielfach die einfachsten Beziehungen. 107,9 Teile Silber nehmen in verwandten Verbindungen denselben Raum ein, wie 23 Teile Natrium und 7 Teile Lithium; 194,8 Teile Platin den gleichen Raum wie 106 Teile Palladium. Es ist aber in diesem und zahlreichen anderen Fällen zu betonen, dass die Gleichheit der Atomvolumina nur statthat, soweit eine Verwandtschaft der betreffenden Elemente vorhanden ist. Das Metall Silber hat nichts mit dem Metalle Natrium gemeinsam; es hat auch ein anderes Volumen und zwar das Volumen des ihm auch im elementaren Zustande so verwandten Goldes. Kupfer gehört in Bezug auf seine einwertigen Verbindungen zum Silber, zum Natrium. Auch die Volumina der entsprechenden Verbindungen sind gleich gross. Das zweiwertige Kupfer gehört zum Zink und zum Nickel, mit welchen Metallen es nicht nur ähnliche Eigenschaften, sondern auch gleiche oder sehr angenähert gleiche Atomvolumina gemeinsam hat.

Ein Elementaratom ist, wie hieraus hervorgeht, polyster, d. h. es kann verschiedene Räume [1]) einnehmen, und zwar stehen die Volumenänderungen eines Elementes im innigsten causalen Zusammenhang mit den Aenderungen der sonstigen Eigenschaften (beispielsweise der Wertigkeit).

Daraufhin glaube ich den Satz aussprechen zu dürfen: Die Eigenschaften der Elemente sind in erster Linie Funktionen von Atomgewicht und Atomvolumen.

Das neue System der Elemente, welches auf diesem Satze sich aufbaut, unterscheidet eine Reihe natürlicher Familien, welche wiederum unter sich verwandt sein können. Ein und dasselbe Element gehört häufig in verschiedene Familien, je nachdem wir seinen

---

[1]) Sehr wahrscheinlich kann sich nur das Schwingungsvolumen (vergl. w. u). ändern, im allgemeinen aber nicht das Kernvolumen (vergl. w. u.), sowie Hallwachs, Wied. Ann. 68, 45, 1899.

Zustand als Element, oder denjenigen einer bestimmten Verbindungsstufe in Betracht ziehen. Mono-Kupfer gehört zum Silber, zum mono-Gold und mono-Quecksilber; und diese Klasse von Verbindungen ist wiederum aufs engste verwandt mit der Klasse Lithium, Natrium etc. Di-Kupfer gehört zum Zink, zum Nickel etc. In dieser Veränderlichkeit des Platzes, welches ein Element in diesem neuen System einnimmt, scheint mir ein ganz bedeutender Vorteil gegenüber dem periodischen System zu liegen, in welchem auf die Mannigfaltigkeit der Eigenschaften eines Elementes gar keine Rücksicht genommen wird.

Das neue System, mit dessen Ausarbeitung ich künftig beschäftigt sein werde, steht auch, im Gegensatz zu dem periodischen System, im besten Einklang mit dem Systeme der Krystallographie.

i) Volumen und Isomorphismus (3) u. (5[69]).

Atom- und Molekularvolumen, sowie Isomorphismus stehen in sehr naher Beziehung zu einander.

Zwar haben nicht immer isomorphe Verbindungen gleiches Volumen (K — Rb; S — Se; N — P etc.), auch sind nicht immer Verbindungen von gleichem Volumen isomorph (Li — Na; m-Hg — m-Cu; N — Vd etc.), dennoch gehen im allgemeinen selbst die kleinen Unterschiede im Volumen und Isomorphismus so sehr parallel, dass die Einteilung der Elemente in eine Reihe natürlicher Familien auf Grund von Atomgewicht und Atomvolumen nahezu zusammenfällt mit derjenigen Einteilung, welche die Krystallographen auf Grund des Isomorphismus entworfen haben. Die Vertreter der Krystallographie werden daher gewiss freudiger meinem System der Elemente zustimmen,

---

[1]) Vergl. Landolt-Graham-Otto, Lehrbuch Abschnitt Arzruni.

[2]) Der etwa gegen mein System zu erhebende Einwand, dass das Atomvolumen eine sehr variable Grösse sei, trifft nicht zu, besonders soweit es sich um das Kernvolumen der Atome (vergl. p. 54 w. u.) handelt. Meist besteht aber (vergl. w. u. p. 54) zwischen dem Kern- und dem hier behandelten Schwingungsvolumen der Atome eine angenäherte Proportionalität, daher gelten die hier aufgestellten einfachen Beziehungen der Atomvolumina ebenso und in wahrscheinlich noch vollkommenerem Masse (vergl. Dijken l. c. p. 11 Anm.) auch für das Kernvolumen der Elemente. Ein hoffentlich bald von anderer Seite übernommenes Studium der Lichtbrechung verdünnter Lösungen würde hierüber Aufklärung geben.

als demjenigen von Mendelejeff, welches den Feststellungen ihrer Wissenschaft häufig Gewalt anthut.

k) Polysterismus und Valenz (3₃₁₇₇) u. (5₇₀).

Ein Elementaratom kann verschiedene Räume einnehmen. Das Volumen des Zinks in Zinkalkylen ist weitaus grösser als in den Zinksalzen, ebenso das Volumen des Nickels im Nickelcarbonyl wesentlich grösser als in den Salzen des Nickels [1]). Häufig scheint ein plötzlicher Volumenwechsel einzutreten beim Uebergang vom elementaren Zustand in den Verbindungszustand, ferner beim Uebergang von einer Wertigkeitsstufe in eine andere; auch der Umstand, ob ein Element mit elektrochemisch nahe- oder fernstehenden Elementen verbunden ist, scheint einen wesentlichen Einfluss auf das Volumen auszuüben. Bei chemisch analogen Stoffen, beispielsweise bei Verbindungen derselben Wertigkeitsstufe, kann man das aus verdünnten wässerigen Lösungen abgeleitete Volumen als — annähernd — konstant ansehen, wenngleich es sehr wahrscheinlich ist, dass das Atomvolumen von Kalium beispielsweise in den festen Verbindungen KCl, KBr und KJ keineswegs genau dasselbe ist (vergl. w. u. p. 22 ff.). Es sind daher ausser den plötzlichen Aenderungen des Volumens eines Elementes noch die geringeren Schwankungen seines Volumens zu unterscheiden.

Von besonderer Bedeutung ist die plötzliche Volumenänderung, welche beim Valenzwechsel eintritt oder eintreten kann. Die Zustandsänderung des Atoms, welche mit dem Wechsel der Valenz verbunden ist, ist anscheinend nichts anderes als eine Aenderung des Volumens. Bedenken wir, in wie enger Beziehung die Valenz zu den elektrochemischen Eigenschaften der Atome steht, so erkennen wir, dass das Volumen der Atome, oder besser das Aethervolumen, welches mit dem eigentlichen Atomvolumen verbunden ist (vergl. w. u. p. 77), auch nach dieser Richtung grosse Beachtung verdient.

Auch in Bezug auf die Entscheidung von Isomeriefragen, sowie ferner manche Fragen der chemischen Energetik, insbesondere der Thermochemie, verdient der Polysterismus der Elemente Beachtung.

---

[1]) Auch für die Lichtbrechung ergeben sich analoge Verhältnisse. Es scheint mir aber trotzdem zweifelhaft, ob auch das Kernvolumen von Zn und Ni in $Zn(CH_3)_2$ bezw. $Ni(CO)_4$ grösser ist, als in den Salzen, denn in dem Ausdrucke für die Molekularrefraktionen ist die Grösse $\frac{m}{d}$ enthalten (vergl. w. u. p. 62).

3. Molekulare Lösungsvolumina und Atomvolumina organischer Verbindungen und Elemente.

a) Molekulares Lösungsvolumen und Konzentration der Lösung.

Bei den eigentlichen Elektrolyten findet mit zunehmender Verdünnung der wässerigen Lösung fast immer oder stets eine Abnahme des molekularen Lösungsvolumens statt (vergl. p. 4), deren Grösse von der Anzahl der Ionen und dem Ionisationsgrade abhängt. Bei den Nichtleitern liegen die Verhältnisse vielfach anders. Die folgenden Beispiele (10) können als typisch gelten: p bezeichnet die Gewichtsprozente gelöster Substanz, v_m das molekulare Lösungsvolumen bei t^0.

Essigsäure Kohlrausch u. Hallwachs $t = 18^0$		Aethylalkohol Mendelejeff u. Traube $t = 15^0$		Rohrzucker Kohlrausch u. Hallwachs $t = 18^0$		Resorcin Traube $t = 15^0$	
p	v_m	p	v_m	p	v_m	p	v_m
0,030	50,67	0,57	55,1	0,04275	208,7	0,6342	87,4
0,060	50,88	1,15	55,1	0,0855	208,9	1,873	87,6
0,120	50,97	2,3	54,9	0,3421	209,59	3,216	87,2
0,300	51,04	4,6	54,9	1,7103	209,77	6,237	87,4
0,600	51,10	10	53,6	3,4207	209,89	15,147	87,5
1,200	51,16	20	52,8	8,551	210,22	23,036	87,4
1,800	51,19	30	52,8	11,402	210,3		
3,000	51,23	40	53,4	17,103	210,8		
6,000	51,34	50	54,2	34,207	211,5		
12,000	51,53	60	54,9	68,418	213,8		
18,000	51,69	70	55,6				
24,000	51,86	80	56,3				
30,000	52,14	90	57,0				
42,000	52,69	100	57,9				
60,000	53,56						
72,000	54,20						
90,000	55,23						
100,000	57,09						

Wie die Essigsäure verhalten sich die meisten derjenigen Stoffe, welche mit zunehmender Verdünnung eine wenn auch nur geringe Ionisation erfahren. Das molekulare Lösungsvolumen nimmt dementsprechend mehr oder weniger ab. Hieher gehören beispielsweise die Fettsäuren, Milchsäure, Weinsäure, die Chloressigsäuren, Phenol etc.

Doch gibt es auch Ausnahmen (vergl. beispielsweise Teträthylammoniumjodid und -phosphoniumjodid, 10_{116}).

Wie der Aethylalkohol verhalten sich zahlreiche andere meist indifferente organische Stoffe (10), wie beispielsweise die meisten Alkohole, Säureester, Aceton, Pyridin, Lävulose, Teträthylammoniumjodid und Teträthylphosphoniumjodid etc. Es findet hier in grossen Verdünnungen eine sehr bemerkenswerte Zunahme des molekularen Lösungsvolumens statt. Zu beachten ist, dass für Alkohol-Wassermischungen das Minimum des molekularen Lösungsvolumens und das Minimum des elektrischen Leitvermögens für dieselben Konzentrationen (25 bis 30 %) statthat.

Die Werte für Rohrzucker und namentlich Resorcin zeigen, wie wenig in manchen Fällen das molekulare Lösungsvolumen sich mit der Konzentration ändert. Aehnlich verhalten sich (10) Harnstoff, Sulfoharnstoff, Acetonitril, Anilin etc.

b) Molekulares Lösungsvolumen und Temperatur der Lösung (10).

Mit zunehmender Temperatur erfährt das molekulare Lösungsvolumen stets eine Zunahme. Ob auch hier (vergl. p. 5) für eine — höhere — Temperatur ein Maximum des molekularen Lösungsvolumens statthat, wurde noch nicht festgestellt.

Doch habe ich für eine grössere Anzahl von Stoffen die (meist noch nicht veröffentlichten) molekularen Lösungsvolumina für 15° und 20° bestimmt. Das Ergebnis war, dass die Zunahme des molekularen Lösungsvolumens für gleiche Temperaturintervalle um so grösser ist, je grösser die Anzahl der Ionen und der Ionisationsgrad der Lösung ist. Das folgende Beispiel mag die hier massgebenden Verhältnisse illustrieren:

Tetramethylendicarbonsäure $C_6H_8O_4$

	v_m		
p	15°	20°	d
0,9151	100,6	102,6	2,0
2,990	103,4	104,7	1,3
5,704	104,1	105,1	1,0

Tetramethylendicarbonsaures Natrium $C_6H_6Na_2O_4$

	v_m		
p	15°	20°	d
0,6941	58,6	63,2	4,6
1,034	60,7	64,8	4,1
2,885	64,9	67,0	2,1
6,187	68,4	69,9	1,5

Es scheint, dass bei vergleichbaren Verbindungen für gleiche Temperaturdifferenzen und gleiche Konzentrationen der Lösung die Aenderungen des molekularen Lösungsvolumens gleich gross sind.

c) Molekulares Lösungsvolumen und Lösungsmittel (vergl. p. 6).

Das Wasser nimmt, soweit es sich um die Lösungen organischer Stoffe handelt, eine noch exceptionellere Stellung ein als für die Lösungen anorganischer Stoffe. Im allgemeinen finden hier grössere Kontraktionen nur in wässerigen Lösungen statt. In methyl- und aethylalkoholischen Lösungen wurden grössere Kontraktionen nur dann beobachtet, wenn der gelöste (feste) Stoff dem Lösungsmittel verwandtschaftlich sehr fern steht. Es ist beispielsweise für eine 1 bis 6%ige wässerige Lösung von Harnstoff das molekulare Lösungsvolumen bei $15^0 = 43{,}1$ bis 43,5, für eine 8 bis 12%ige methylalkoholische Lösung = 38,5, für eine 3 bis 4%ige Lösung in Weingeist (spez. Gew. 0,8121) = 42,2. Ebenso war das molekulare Lösungsvolumen des Tetramethylendicarbonsäureanhydrids für wässerige und alkoholische Lösungen bis auf 1 Einheit gleich gross. Lösen wir aber Flüssigkeiten, wie Benzol, Toluol, Aceton, Aethylacetat etc., in Methyl- oder Aethylalkohol, so ist sehr angenähert das molekulare Lösungsvolumen des gelösten Stoffes gleich dem Molekularvolumen der homogenen Flüssigkeit. Man kann für die Mischungen der meisten organischen Flüssigkeiten annehmen, dass das molekulare Lösungsvolumen einer der Komponenten der Lösung — aus verschiedenen Konzentrationen berechnet — selten[1]) um mehr als 1 bis 2 Einheiten grösser oder kleiner ist als das Molekularvolumen der homogenen Substanz. Das molekulare Lösungsvolumen des Aethylalkohols, aus 60%igen Lösungen von Aceton, Benzol, Toluol, Xylol berechnet bei 20^0, ist beispielsweise 58,0 bis 58,2; das Molekularvolumen ist = 58,1. Aceton in 20%iger Lösung hat in Wasser das molekulare Lösungsvolumen 65,8; in Alkohol und Benzol in 30%iger Lösung = 72,7 und 72,8; das Molekularvolumen ist = 72,9. Reiner Acetessigester hat nach meinen Untersuchungen das Molekularvolumen 126,97 bei 21^0. Aus Lösungen in Methylalkohol, Aethylalkohol, Aceton, Essigäther, Benzol, Pyridin

[1]) Eine Ausnahme bilden beispielsweise Lösungen von Jodäthyl in Alkohol. Das Molekularvolumen des Jodäthyls bei 20^0 ist = 80,5; dagegen berechnet sich nach meinen Versuchen das molekulare Lösungsvolumen aus 1,5 bis 5,5%igen alkoholischen Lösungen bei 20^0 = 84,6 bis 84,8, aus einer 3,7%igen Benzollösung = 82,3.

und Chloroform berechnet sich für weitere Konzentrationsgrade das molekulare Lösungsvolumen innerhalb der engen Grenzen 124,9 bis 127,3, während eine 2,5%ige wässerige Lösung das molekulare Lösungsvolumen = 117,6 bei 15° ergab. Die kleinen Abweichungen im molekularen Lösungsvolumen für verschiedene Lösungsmittel, sowie die Differenzen von Molekularvolumen und molekularem Lösungsvolumen hängen offenbar in erster Linie mit den Unterschieden im Associationsgrade der Moleküle zusammen. Jene Abweichungen hängen nicht nur vom Lösungsmittel, sondern auch vom gelösten Stoffe ab, so dass für verschiedene Stoffe und Lösungsmittel die Reihenfolge der molekularen Lösungsvolumina nicht immer dieselbe ist. Meist ist das molekulare Lösungsvolumen in Benzollösung grösser als in Alkohollösung sowie grösser als das Molekularvolumen der homogenen Substanz. Aber nicht immer ist dies der Fall.

Es wäre wünschenswert, dass das grosse Material[1]), welches nach dieser Richtung in verschiedensten Arbeiten zerstreut ist, bearbeitet und veröffentlicht wird. Auch von mir sind zahlreiche bisher nicht veröffentlichte Untersuchungen über den Einfluss verschiedener Lösungsmittel ausgeführt worden.

d) Molekulares Lösungsvolumen und Molekularvolumen.

Ein Vergleich der aus verdünnten wässerigen Lösungen berechneten molekularen Lösungsvolumina verwandter organischen Stoffe mit den Molekularräumen der homogenen Substanzen führt zu denselben Ergebnissen wie p. 8.

Dies zeigt die folgende Tabelle (10_{50}). D ist die Differenz der Molekularvolumina bei 15°, d die Differenz der molekularen Lösungsvolumina bei derselben Temperatur.

	D	d
Ameisensäure . .		
Essigsäure . . .	19,3	16,5
Propionsäure . .	17,4	16,0
Buttersäure . .	17,1	16,3
n-Valeriansäure .	17,0	16,1
Isobuttersäure . .		
Isovaleriansäure .	17,0	15,8

[1]) Vergl. u. a. Jahn, Wied. Ann. **43**, 284, 1891. Paterno und Montemartini, Gazz. Chim. **24**, 2, 179. Humburg, Zeitschr. Physik. Chemie **12**, 403, 1893. Nicol Journ., Chem. Soc. **69**, 142, 1896. Frankland und Pickard, ibid. 133. Zecchini, Zeitschr. Physik. Chemie **16**, 247, 1895. Ramsay und Aston 15, **89**, 1894. J. Traube, Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 1715, 1896. Dennhardt, Wied. Ann. **67**, 330, 1899 und Landolt, Opt. Drehungsvermögen, Braunschweig 1898.

Man erkennt, dass die Unterschiede der molekularen Lösungsvolumina wesentlich gleichmässiger sind, als die Unterschiede der Molekularvolumina. Insbesondere zeigt sich bei den verschiedensten homologen Reihen, dass das in Bezug auf die Volumenwerte abweichende Verhalten der ersten Glieder der Reihen (anscheinend meist eine Folge ungleicher Association) für verdünnte wässerige Lösungen nicht besteht.

Wie viel gleichmässiger sich die Unterschiede der molekularen Lösungsvolumina als diejenigen der Molekularvolumina gestalten, das erkennt man namentlich, wenn man Verbindungen vergleicht, welche sich um 1 Hydroxylsauerstoffatom unterscheiden (1079). Während bei homogenen Stoffen die Unterschiede im Molekularvolumen von — 6,6 bis + 3,7 schwanken, liegen die Unterschiede der molekularen Lösungsvolumina für 1 alleinstehendes Hydroxylsauerstoffatom innerhalb der Grenzen 0,1 bis 2,2.

Offenbar wird man daher auch hier die Atomvolumina der Elemente nicht aus den Molekularräumen der homogenen Stoffe, sondern weit genauer und insbesondere frei von dem Einflusse der Association, aus den molekularen Lösungsräumen verdünnter wässeriger Lösungen ableiten.

e) Die Atomvolumina (Atomschwingungsräume) der Elemente in organischen Verbindungen (10).

Ein Vergleich der molekularen Lösungsvolumina von Verbindungen, die sich um CH_2, H_2 und C unterscheiden, führte einstweilen: für Kohlenstoff zu dem mittleren Atomvolumen = 9,9 cc bei 15°,
„ Wasserstoff „ „ „ „ = 3,1 cc „ 15°.
Es wurde bei der Ableitung des Wertes für Wasserstoff angenommen, dass die Aethylenbindung keinen Einfluss auf das Volumen ausübt, (1084) eine Annahme, die für wässerige Lösungen erlaubt sein dürfte, ob auch für homogene Stoffe, ist vorläufig nicht sicher.

Für Sauerstoff wurden die folgenden mittleren Atomräume abgeleitet:

1 Hydroxylsauerstoffatom alleinstehend = 2,3 cc bei 15°.

1 zweites Hydroxylsauerstoffatom an demselben oder benachbarten Kohlenstoffatomen befindlich[1]) = 0,4 cc bei 15°.

1 Carbonyl- und Aethersauerstoffatom = 5,5 cc bei 15°.

---

[1]) Auch für das zweite Sauerstoffatom in einer Carboxylgruppe ist 0,4 zu setzen.

Hier haben nun meine Anschauungen im Laufe der Zeit eine ganz wesentliche Aenderung erfahren. Während ich in dem ersten Teile meiner Volumarbeiten den Raum eines Atoms (oder Schwingungsraum, wie ich diesen Raum im Sinne der kinetischen Hypothese genannt habe) als eine meist unveränderliche Grösse auffasste, die nur in gewissen Fällen wie beim Sauerstoffatom gleichsam diskontinuierliche Aenderungen erfahren könne, haben die Beziehungen von Lichtbrechung und Dichte (18), der Satz von Avogadro (24), die gleichfalls weiter unten S. 73 zu besprechenden Beziehungen der Dichte von freiem und gebundenem Aether und andere Erwägungen immer mehr darauf hingewiesen, dass der Schwingungsraum eines Atoms häufig eine sehr variable Grösse ist.

Der Schwingungsraum eines Atoms ändert sich je nach der Natur des Atoms mehr oder weniger von Stoff zu Stoff, und zwar unter dem gegenseitigen Einflusse, welchen die verschiedenartigen in der Verbindung enthaltenen Atome aufeinander ausüben. Je geringer die Anziehung der benachbarten Atome ist, um so mehr nähert sich der Schwingungsraum seinem Maximalwert (maximales Schwingungsvolumen), dagegen werden die Schwingungsräume um so mehr verkleinert, je grösser die gegenseitige Anziehung der Atome ist.

Offenbar ist der Wert 5,5 für Sauerstoff (oder besser 6,5, vergl. 10_{92}) als maximales Schwingungsvolumen anzusehen. Dieser Wert kommt dem Sauerstoffatom zu in Verbindungen mit grösseren Alkylen, beispielsweise Oktyläther; entsprechend der grösseren Anziehung von Methyl im Vergleich zu Oktyl nimmt der Raum des Sauerstoffatoms ab vom Oktyläther zum Methyläther. Da die Anziehung zum Wasserstoffatom noch erheblicher ist, so wird es verständlich, weshalb das Hydroxylsauerstoffatom einen noch kleineren Raum inne hat, und weshalb mehrere Hydroxylgruppen sich unter Volumverkleinerung räumlich beeinflussen. Dennoch möchte ich hervorheben, dass die berechneten Mittelwerte keineswegs ihre Bedeutung verlieren, am wenigsten für die aus wässerigen Lösungen abgeleiteten molekularen Lösungsvolumina. Das Wasser wirkt derart auf die Volumina der gelösten Stoffe, dass die Konstanten weit additiver werden als für die homogenen Verbindungen. Die Schwankungen der Atomvolumina sind hier in vielen Fällen wesentlich geringer als für den homogenen Zustand[1]), und die

[1]) So nimmt beispielsweise der Stickstoff in wässerigen Lösungen von Triäthylamin denselben Raum ein, wie in wässerigen Lösungen von Aethylamin,

in fast allen Fällen vortreffliche Uebereinstimmung von beobachteten und mittels der Atomkonstanten berechneten molekularen Lösungsräume (11$_{2726}$) zeigt, dass das molekulare Lösungsvolumen im wesentlichen eine additive Grösse bleibt.

Was das Kohlenstoff- und Wasserstoffatom betrifft, so dürfen wir auch hier das Atomschwingungsvolumen keineswegs als Konstante betrachten. Es wird sich weiter unten zeigen, dass das Atomvolumen des Kohlenstoffs wesentlich verkleinert wird durch die Ringbildung, und wenn ein Wasserstoffatom oder ein Alkyl mit einem Sauerstoffatom zusammentritt, so ist es zwar für unsere Rechnungen gleichgiltig, ob wir den Raum von Wasserstoff, Alkyl und Sauerstoff als variabel ansehen, oder ob wir, wie dies bisher geschehen ist, alle räumlichen Veränderungen auf das Sauerstoffatom allein abwälzen. In Wirklichkeit wird die erstere Annahme zutreffen, d. h. es wird in einer Hydroxylgruppe der Raum für H $<$ 3,1, der Raum für O dagegen $>$ 2,3 sein.

Noch weit variabler als das Volumen des Sauerstoffatoms ist das Volumen des Stickstoffs (10$_{107}$ und 24$_{399}$).

Aus dem molekularen Lösungsvolumen wässeriger Lösungen primärer, sekundärer und tertiärer Amine, Amidosäuren und Amide, Ringsubstanzen mit dreiwertigem Stickstoff leitet sich für das in diesen Verbindungen vorhandene dreiwertige Stickstoffatom das nur geringen Schwankungen unterworfene mittlere Atomvolumen 1,5 cc ab[1]). Der Raum des dreiwertigen Stickstoffs im Cyan (Acetonitril, Cyanessigsäure etc.) ist etwas grösser, gleich ca. 3,3 cc.

Eine wesentliche Volumenvergrösserung für das Stickstoffatom findet statt, wenn Ammoniak oder ein substituirtes Amin sich mit einer Säure zu einem Derivate des Ammoniums verbinden. Die Volumvergrösserung beträgt dann etwa 7 cc. S. 10 hatten wir das Volumen des Ammoniums = 20,8 cc berechnet. Der fünfwertige Ammoniumstickstoff hat somit das Atomvolumen 20,8—4 $\times$ 3,1 = 8,4 cc. Aehnlich grosse Werte erhält man für den Nitrostickstoff, Azostickstoff etc. Ob man, wie ich dies früher vermutet hatte, für das drei- und fünfwertige Stickstoffatom stets zwei verschiedene mittlere Volumenwerte anzunehmen hat, erscheint mir doch zweifelhaft, da in homogenen Verbindungen auch der Raum des dreiwertigen Stick-

während in den tertiären Aminen als solcher der Stickstoff einen wesentlich grösseren Raum einnimmt als in den primären und sekundären.

[1]) Für die homogenen Verbindungen sind die Schwankungen im Volumen weitaus grösser 24$_{399}$.

stoffatoms innerhalb sehr weiter Grenzen variiert. Die Verhältnisse erinnern hier sehr an die Ergebnisse der Brühlschen Arbeiten über die Refraktion der Stickstoffverbindungen — weshalb, soll später erörtert werden, vergl. S. 58.

Chlor, Brom, Jod und Cyan haben in den monohalogenierten Säuren und ihren Salzen[1]) (auch in einigen anderen Verbindungsklassen) in wässerigen Lösungen annähernd gleiches Volumen, etwa 13,2 cc, Fluor dagegen in der Fluoressigsäure das Volumen 5,0 cc. In homogenen Verbindungen wachsen meist die Volumina von Cl : Br : J (14 10 24). Das Volumen von Chlor und Cyan kann hier in monohalogenierten Verbindungen = 13,2 bei 15° gesetzt werden; von Brom im Mittel = 17,7; von Jod = 21,4; in mehrfach halogenierten Verbindungen sind die Konstanten noch um 2 bis 3 Einheiten zu vergrössern (14 10 27).

Schwefel hat als Carbonyl oder Sulfhydrilschwefel (10 20) das Atomvolumen 15,5 cc (aus wässeriger Lösung berechnet). Ist der Schwefel mit Sauerstoff in Verbindung, so wird sein Volumen verändert, und zwar anscheinend stets verkleinert.

Phosphor hat in Phosphinen ein Volumen von etwa 17 cc, in Phosphoniumverbindungen ist sein Volumen = etwa 28,5 cc.

f) Einfluss der Temperatur auf die Atomschwingungsräume.

Der Einfluss der Temperatur ist so unbedeutend, dass man bei Temperaturunterschieden von einigen Graden keine Korrektionen anzubringen hat.

Für die normalen Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} finden wir (15 32 97) bei 0° für den Unterschied von je 1 CH_2-Gruppe die mittlere Volumendifferenz = 15,97 cc bei 100° = 17,13 cc, vergl. S. 66, somit vergrössert die CH_2-Gruppe bei der Erwärmung von 0° bis 100° ihr Volumen[2]) um etwa 1,16 cc. Da aus wässerigen Lösungen für die CH_2-Gruppe bei 15° das mittlere Volumen = 16,1 cc festgestellt wurde, so können wir annähernd das Volumen bei 0° = 16,0, bei 30° = 16,3 etc. setzen. Schätzungsweise ergibt sich hieraus der Temperatureinfluss für C, H und O. Für die Halogene und Schwefel ist die Ausdehnung wahrscheinlich wesentlich grösser. Es würde bereits

---

[1]) Vergl. die neuesten Werte für Di- und Trichloressigsäure, Hallwachs, Wied. Ann. 68, 1, 1899.

[2]) Aus anderen Reihen berechnen sich Differenzen von 0,9 bis 1,1 cc für 0 bis 100°, so dass wir im Mittel = 1,0 cc setzen können.

möglich sein, auf Grund des vorhandenen Zahlenmaterials (vergl. Horstmann, Landolt-Graham-Otto I. Kap. Molekularvolumen) genauere Berechnungen vorzunehmen.

g) Berechnung der molekularen Lösungsvolumina und Molekularvolumina aus den Atomräumen.

Berechnet man mit Hilfe der aus wässerigen Lösungen abgeleiteten mittleren Atomvolumina (C = 9,9, H = 3,1, O = 5,5 bezw. 2,3 und 0,4, N [dreiwertig] 1,5 etc.) bei 15° unter Berücksichtigung des Covolumens (vergl. weiter unten S. 29) die molekularen Lösungsvolumina für wässerige Lösungen, so zeigt sich in den weitaus meisten Fällen zwischen Beobachtung und Berechnung eine vortreffliche Uebereinstimmung. Die Tabelle 11 2727 lehrt, dass für etwa 70 der verschiedensten Nichtleiter die grösste Abweichung zwischen beobachtetem und berechnetem molekularen Lösungsvolumen nicht mehr als 2 bis 3 Einheiten betrug. Wenn auch neuere Bestimmungen ionisierter Salzlösungen in einigen Fällen grössere Abweichungen ergeben haben, so dürfen wir doch aus der Gesamtheit des bearbeiteten Materials schliessen, dass trotz der Schwankungen des Atomvolumens von Sauerstoff und anderen Elementen eine Volumenberechnung mit gewissen Mittelwerten der Atomvolumina angängig ist.

Weit vorsichtiger muss dagegen verfahren werden, wenn man gleichfalls unter Berücksichtigung des Covolumens mit Hilfe obiger aus wässerigen Lösungen abgeleiteten Atomvolumina die Molekularvolumina der homogenen Substanzen berechnen will. Hier ist, abgesehen von dem Associationsgrade der Verbindungen, welche das molekulare Covolumen (vergl. weiter unten) wesentlich beeinflusst, die S. 22 besprochene Veränderlichkeit der Atomvolumina zu berücksichtigen. Wir dürfen hier nicht dem Sauerstoff in Methyläther denselben Volumwert geben als im Oktyläther oder dem Stickstoff im Aethylamin dasselbe Volumen wie in Triäthylamin; Chlor in Chlormethyl nimmt nicht denselben Raum ein, wie im Tetrachlorkohlenstoff etc. Dennoch wird man auch hier, wenn die Verbindung nicht zu kompliziert ist, und wenn man jene Einflüsse berücksichtigt, eine gute Uebereinstimmung von Beobachtung und Berechnung erzielen können.

h) Molekulares Lösungsvolumen, Molekularvolumen und Konstitution. Ringschliessung und Ringspannung.

Die gute Uebereinstimmung der beobachteten und mit Hilfe der mittleren Atomräume berechneten molekularen Lösungsvolumina (in geringerem Masse auch der Molekularvolumina) gestattet uns, die Volumenwerte zur Entscheidung wichtiger Konstitutionsfragen zu verwerten.

So kann man in zahlreichen Fällen den Hydroxylsauerstoff von Carbonyl- oder Aethersauerstoff unterscheiden, was unter anderem für die in neuester Zeit so oft behandelten Tautomerieprobleme von Interesse ist. Ich habe an dem Beispiele der Acetessigester (17), sowie einigen aromatischen Oxyverbindungen (30) die Bedeutung der Volumenwerte hervorgehoben. Bei den Acetessigestern habe ich als erster den Beweis erbracht, dass es sich in Fällen, in denen man die tautomeren Verbindungen nicht einzeln erhalten kann, um einen sehr labilen Gleichgewichtszustand der verschiedenen tautomeren Formen handelt.

Von Bedeutung sind ferner die Volumenwerte für Entscheidung von Konstitutionsfragen bei Stickstoffverbindungen (10). Ob es hier, wie ich früher annahm, gelingen wird, zwischen einem drei- und fünfwertigen Stickstoffatom sicher zu entscheiden, ist mir allerdings zweifelhaft geworden; immerhin ist von der weiteren Bearbeitung dieses Gebietes vieles zu erhoffen.

Ueber die Möglichkeit der Unterscheidung von Cis- und Transisomeren, sowie aromatischen Ortsisomeren vergl. 10_{58} und $_{67}$.

Die grösste Bedeutung in konstitutioneller Hinsicht kommt aber ohne Zweifel dem molekularen Lösungsvolumen und Molekularvolumen zu in Bezug auf die Ringbildung organischer Stoffe, 10_{111} und $_{117}$ und 13_{2924}.

Wenn man eine Anzahl Gummibälle in engen Abständen zu einer Kette vereinigt, und wenn man die Kette ringförmig zu schliessen sucht, so wird der Ringschluss in der Weise vor sich gehen, dass die Bälle vermöge ihrer Elastizität gegenseitig ineinander eindringen, und ihr Volumen somit mehr oder weniger verkleinern. In ähnlicher Weise werden wir uns den Ringschluss einer offenen Kette von Atomen zu denken haben. Wir können den meist unter Volumenverminderung gebildeten Ring als ein im Gleichgewicht befindliches Gebilde auffassen, bei welchem die nach innen wirkende Anziehung der Atome

oder ihr Kompressionsdruck gleich ist der nach aussen wirkenden Elastizitätsspannung. Wird durch ein äusseres Agens, einen reagierenden Körper, die Anziehung ganz oder teilweise überwunden, gleichsam das Schloss des Ringes geöffnet, so kommt die Elastizitätsspannung des Ringes zur Geltung, und deren Grösse wird in innigster Beziehung stehen zu der Volumenverkleinerung der Atome beim Ringschluss.

Offenbar wird die Ringspannung entsprechender Atomgebilde proportional sein der Volumenverringerung, welche jedes einzelne ringbildende Atom bei der Ringbildung erfährt.

In der That lässt sich auf Grund des bisher bearbeiteten Materials[1]), worüber ich demnächst berichten werde, das folgende feststellen.

In den homocyklischen Kohlenstoffringen nimmt das auf das Kohlenstoffatom berechnete Volumdekrement sehr erheblich zu von Siebenring, Sechsring, Fünfring einerseits zum Vierring und mehr noch zum Dreiring andererseits. Der Hexamethylen- und Pentamethylen- (sowie anscheinend auch Heptamethylenring) unterscheiden sich in Bezug auf das Volumendekrement nur sehr wenig. Die Ergebnisse stehen in gutem Einklang mit v. Baeyers Spannungstheorie.

Das Volumendekrement für den gesamten Benzolring ebenso Hexamethylenring wurde im Mittel[2]) aus wässerigen Lösungen = 8,1 cc bei 15° berechnet (10_{117}). Ersetzen wir 1 CH durch 1 N, so gelangen wir zum Pyridin- bezw. Piperidinring. Die Spannung nimmt in diesem Falle wesentlich ab und ebenso die Volumenverminderung. Das Volumendekrement für den gesamten Pyridin- und Piperidinring beträgt nur 2 bis 3 cc. Der Eintritt eines zweiten Stickstoffatoms in den Sechsring (vergl. Pyrimidin- und Piperazinring) bewirkt weder eine Erhöhung der Spannung noch des Volumendekrements. Auch in den übrigen stickstoffhaltigen Ringen, wie Pyrrol, Pyrrolidin, Pyrazol, Trimethylenimid etc. sind die Volumendekremente und Spannungen nicht gross.

---

[1]) Ich wäre den Herrn Fachgenossen für Uebersendung weiteren Materials sehr dankbar; insbesondere liegt mir an wasserlöslichen Verbindungen eventuell auch Säuren, die in wasserlösliche Salze überführbar sind.

[2]) Das Volumendekrement ist ebenso wie die Atomschwingungsräume als innerhalb gewisser Grenzen variabel anzusehen. Doch liegen für wässerige Lösungen diese Grenzwerte einander sehr nahe.

Es wurden diese sowie die Volumendekremente weiterer Ringsysteme in erster Linie aus wässerigen Lösungen abgeleitet. Die aus den Molekularräumen homogener Verbindungen berechneten Dekremente sind hiermit im wesentlichen übereinstimmend; merkwürdigerweise scheint jedoch das Benzoldekrement aus homogenen Verbindungen (13_{2429}) abgeleitet wesentlich grösser zu sein als 8,1, nämlich im Mittel = 13,2, während für den Hexamethylenring aus homogenen Verbindungen sowie wässerigen Lösungen ein Volumendekrement von 8 bis höchstens 10 Einheiten berechnet wurde. Ob meine frühere Vermutung richtig ist, dass hiebei die Doppelbindung des Kohlenstoffs, soweit es sich um das Volumen homogener Verbindungen handelt, in Betracht kommen könnte, muss dahingestellt bleiben.

Der Einfluss der Ringbildung auf das Volumen sowie die verschiedene Grösse der Volumendekremente für verschiedene Ringsysteme sind in vielen Fällen von grosser Bedeutung für Konstitutionsbestimmungen. Man kann meist mit Sicherheit feststellen, wie viele Benzolringe in einer Verbindung [1]) enthalten sind, ob Stickstoffatome im Ringe enthalten sind etc. etc.

Die folgenden Beispiele mögen als Erläuterung dienen: Aus einer 1%igen wässerigen Lösung von Essigsäure berechnet sich bei 18° das molekulare Lösungsvolumen = 51,1 cc. Danach müsste, wenn Glykokol Amidoessigsäure wäre, dessen molekulares Lösungsvolumen aus gleicher Konzentration berechnet gleich sein: 51,1 + 1,5 + 3,1 = 55,7 cc. Es wurde aber gefunden 42,9. Folglich ist ein Ring vorhanden von sehr erheblicher Spannung, sein Dekrement ist 55,7 — 42,9 = 12,8. Ein Vergleich der Hexahydrosalicylsäure und Hexahydroanthranilsäure führt für diese letztere Säure zu der Annahme eines Ringes mit dem Volumendekrement 13,9; vergl. auch die Amidobenzoësäuren 10_{62} sowie Walden, Ber. d. d. chem. Ges. 29_{1699}. Die Natriumsalze aller dieser Säuren verhalten sich normal.

Aus einer 18,7%igen Lösung von Naphtalin in Benzol berechnet man das molekulare Lösungsvolumen für Naphtalin = 125,9 bei 19°. Das molekulare Lösungsvolumen in Benzollösung kann aber (vergl. p. 19) bis auf 2 bis 3 Einheiten gleich dem Molekularvolumen des flüssigen Naphtalins gesetzt werden. Die Summe der Atomvolumina 10 C + 8 H vermehrt um das molekulare Covolumen, (vergl. weiter unten) sind bei 19° = 150,1 cc. Die Differenz 150,1 —

[1]) Feste Verbindungen wird man in einem beliebigen Lösungsmittel auflösen vergl. p. 19.

125,9 = 24,2 entspricht annähernd dem Dekrement für zwei Benzolringe (2 × 13,2 für homogene Substanzen).

4. Das molekulare Covolumen.

Hermann Kopp nahm an, dass das Molekularvolumen einer Verbindung der Summe der Atomvolumina gleichzusetzen ist. Diese Annahme hat sich als eine irrtümliche erwiesen. Der Irrtum wurde herbeigeführt durch eine Verkettung mehrerer Umstände (10$_{90}$), insbesondere dadurch, dass Kopp und die meisten andern Forscher nach ihm die Gesetzmässigkeiten der Molekularvolumina bei den Siedepunkten der Stoffe studierten.

Wenn zunächst das molekulare Lösungsvolumen verdünnter wässeriger Lösungen in Betracht gezogen wird, so findet man dasselbe stets grösser als die Summe der Atomvolumina.

Der kleinste Wert des molekularen Lösungsvolumens für Methylalkohol (in Wasser) bei 15° war $v_m = 37{,}0$. Die Summe der Atomvolumina $\Sigma n c$ ist $= 9{,}9 + 4 \times 3{,}1 + 2{,}3 = 24{,}6$. Dieser Wert von 37,0 subtrahiert, ergibt eine Konstante = 12,4. In folgendem ist der Wert dieser Konstante φ bei 15° für einige andere Alkohole (10$_{88}$) berechnet:

	φ		φ
Methylalkohol . .	12,4	Isoamylalkohol .	12,2
Aethylalkohol . .	12,1	Allylalkohol . .	12,7
Propylalkohol . .	12,4	Aethylenglykol .	13,1
Isopropylalkohol .	11,9	Glycerin	12,3
Isobutylalkohol .	11,9	Erythrit	12,6

Der Mittelwert aus obigen zehn Werten ist 12,4 cc. Wenngleich eine genauere Bestimmung dieses Wertes besser aus anders konstituierten Verbindungen erwünscht ist, so dürfte doch der Fehler kaum mehr als $\pm$ 1,0 betragen.

Diese Konstante wurde, nachdem ihre Bedeutung erkannt wurde, als molekulares Covolumen bezeichnet, und es ergab sich für das molekulare Lösungsvolumen eines in Wasser gelösten Nichtleiters die Gleichung:

$$v_m = \frac{m + aq}{d} - \frac{aq}{\delta} = \Sigma n c + \varphi, \text{ d. h.}$$

das molekulare Lösungsvolumen eines in Wasser gelösten Nichtleiters ist gleich der Summe der Atomvolumina, vermehrt nur das molekulare Covolumen.

Das molekulare Covolumen ist für einen Grammmolekel gelösten Stoffes gleich gross und zwar = 12,4 cc bei 15° für wässerige Lösungen.

Die Aufstellung des molekularen Covolumens ist das wichtigste Ergebnis der vorliegenden Arbeit. Kinetisch kann man die Konstante deuten als den für die fortschreitende Bewegung der Molekel verfügbaren Raum. Dass das molekulare Covolumen zunächst für wässerige Lösungen allgemein gleich oder sehr angenähert gleich gross sein muss, ergibt sich mit an Bestimmtheit grenzender Wahrscheinkeit unter anderem aus der Zusammenstellung der etwa 70 in Wasser gelösten Stoffe 11_{2727}, für welche die Gleichung $v_m = \Sigma nc + 12{,}4$ sich stets sehr angenähert (grösste Abweichung 2 bis 3 Einheiten) erfüllt zeigt.

Für das Molekularvolumen V_m homogener Flüssigkeiten[1]) sowie das denselben meist annähernd gleiche molekulare Lösungsvolumen fester und flüssiger Stoffe, welche in organischen Lösungsmitteln gelöst sind, gelten ganz ähnliche Verhältnisse.

Die folgende Tabelle enthält für einige (nicht associierte) Verbindungen die Grösse $\Phi = V_m - \Sigma nc$ bei 15°.

	Φ		Φ
n-Heptan	26,0	Propylbenzoat . .	25,0
Dodekan	25,3	Diäthylisosuccinat .	25,8
Oktylchlorid	24,0	Propionitril . . .	24,1
Aethyläther	26,7	Lauronitril	25,6
Oktylpropionat . . .	26,1	Benzylcyanid . . .	23,5
Buttersäureanhydrid .	26,0	Isoamylamin . . .	24,3
Phenylhydrazin . . .	24,1	Isobutylsenföl . . .	25,0

Wie die umfangreichen Tabellen (13) und (14) zeigten, gilt ganz allgemein die Gleichung $V_m = \Sigma nc + \Phi$, d. h. das Molekularvolumen einer Flüssigkeit ist gleich der Summe der Atomvolumina, vermehrt um das molekulare Covolumen.

Das molekulare Covolumen hat jedoch einen wesentlich grösseren Wert als für wässerige Lösungen. Ob dasselbe pro Grammmolekel auch hier stets gleich gross ist, soll in dem folgenden Kapitel erörtert werden.

---

[1]) Ueber feste Stoffe siehe w. u. p. 34.

5. Ausdehnung des Gesetzes von Avogadro auf Flüssigkeiten und feste Stoffe.

a) Der Satz von Avogadro, giltig für wässerige Lösungen.

Der Satz von Avogadro lautet für Gase in strengerer Fassung unter Berücksichtigung der Theorie von van der Waals: Das molekulare Covolumen der Gase ist bei gleichem Drucke und gleicher Temperatur eine Konstante.

Ohne dass wir — zunächst — über die Grösse des inneren Druckes etwas aussagen können, finden wir für einen in Wasser gelösten Nichtleiter den Satz:

Das molekulare Covolumen eines beliebigen in Wasser gelösten Nichtleiters ist bei gleicher Temperatur eine Konstante.

Das umfangreiche, bis jetzt bearbeitete und nur zum Teil veröffentlichte Material lässt es als kaum zweifelhaft erscheinen, dass der Satz von Avogadro[1]) für wässerige Lösungen (zunächst der Nichtleiter) streng giltig ist.

b) Der Satz von Avogadro, giltig für homogene Flüssigkeiten (13), (14), (15) u. (24).

Nach einer früher veröffentlichten Tabelle (24_{396}) ist das molekulare Covolumen bei 0° für die

		Φ^0
Kohlenwasserstoffe . . .	C_6H_{14} — $C_{16}H_{34}$	23,9—25,3 cc
„ . . .	C_4H_8 — $C_{12}H_{24}$	25,0—27,6 „
Benzolkohlenwasserstoffe .	C_7H_8 — $C_{10}H_{14}$	23,1—24,4 „
Ester der Fettsäuren . .	$C_9H_{18}O_2$ — $C_{16}H_{32}O_2$	23,2—25,4 „
„ „ Oxalsäure . .	$C_8H_{14}O_4$ — $C_{13}H_{24}O_4$	23,9—26,8 „
„ „ Bernsteinsäure .	$C_{10}H_{18}O_4$ — $C_{18}H_{34}O_4$	22,6—26,1 „
Alkyläther	$C_4H_{10}O$ — $C_{16}H_{34}O$	24,1—27,5 „

Die (mehr oder weniger associierten) Anfangsglieder der Reihen geben meist kleinere Werte des molekularen Covolumens; von einem bestimmten Gliede an aufwärts wird dasselbe annähernd konstant. Diese Konstanz wird noch grösser, wenn wir an unsere Ausführungen S. 22 denken: an die Veränderlichkeit der Atomschwingungsvolumina. Obige Werte sind unter der jedenfalls unzutreffenden An-

[1]) Der Satz von Avogadro hat hier natürlich eine ganz andere Bedeutung als der Satz von Avogadro in van't Hoffs Theorie der Lösungen. Das eigentliche Analogon zu dem für Gase geltenden Gesetze liegt doch wohl vor in dem von mir aufgestellten Gesetze für Lösungen.

nahme berechnet, dass die Atomschwingungsräume in homologen Reihen konstant seien. Nehmen wir dagegen beispielsweise für die Alkyläther an, dass der Raum des Sauerstoffatoms mit abnehmender Grösse der Alkyle innerhalb der Grenzen etwa 6 — 3 abnimmt, wie dies sehr angenähert der Fall sein muss, so ist eine nahezu absolute Konstanz des molekularen Covolumens von dem Gliede C_4 an aufwärts erreicht.

Ganz ebenso (13) und (14), wie die in der Tabelle enthaltenen Verbindungsklassen verhalten sich: die Säureanhydride, Halogenalkyle, Nitrile, primäre Amine, Salpetersäureäther, Säurechloride, Senföle, Schwefeläther etc.

Sieht man von den (associierten) Anfangsgliedern der Reihen ab, so erhält man für alle diese verschiedenartigsten Verbindungen ein nahezu gleich grosses molekulares Covolumen, welches im Mittel, aus den Reihen der normalen Kohlenwasserstoffe berechnet (15), gleich ist 24,5 cc bei 0°, oder 25,9 cc bei 15° und 26,3 cc bei 20°. Alle diese Verbindungen sind — bis auf die Anfangsglieder der Reihen — nach Ramsay und Shields u. a. nicht associiert.

Für Hydroxylverbindungen, Nitrokohlenwasserstoffe, sowie namentlich die Anfangsglieder vieler Reihen ergeben sich für das molekulare Covolumen anscheinend kleinere Werte Φ, wie folgende Tabelle (14_{1028}) zeigen mag.

	Φ_{15}		Φ_{15}	
Wasser	9,6[1])	Glycerin . . .	14,9	
Ameisensäure . .	15,5	Methylformiat .	(18,1)[2])	22,1
Essigsäure . . .	18,7	Acetonitril . .	19,6	
Methylalkohol . .	15,6	Aceton . . .	(19,0)[3])	21,0
Propylalkohol . .	17,4	Acetaldehyd . .	(18,2)[4])	20,2

Diese Verbindungen sind aber sämtlich associiert, und es wird sich weiter unten zeigen, dass, wenn wir diejenigen Associationsgrade zur Grunde legen, welche sich nach den Methoden von Ramsay und Shields u. a. ergeben, auch hier das molekulare Covolumen den mittleren Wert von 25 bis 26 cc bei 15° annimmt.

---

[1]) Der Raum für das Sauerstoffatom ist hier = 2,3 angenommen. Vielleicht ist derselbe kleiner, dann wird $\Phi > 9{,}6$. Sein Maximalwert ist 11,4

[2]) [3]) [4]) Es wurde für diese Reihenanfangsglieder für Sauerstoff der Wert 5,5 gesetzt. Berücksichtigt man die Veränderlichkeit der Schwingungsvolumen, so wird man, da der maximale Raum für ein Hydroxylsauerstoffatom = 2,3 ist, für ein mit CH_3 verbundener Sauerstoffatom höchstens 3,5 setzen (vergl. w. u. p. 41), dann erhält man die nicht eingeklammerten jedenfalls genaueren Werte.

Für tertiäre Amine, mehrfach halogenierte Stoffe, hochmolekulare salpetrigsaure Aether und einige wenige andere Verbindungen berechnet man molekulare Covolumina, welche (beim Triisobutylamin) — scheinbar — bis auf 37,0 heraufgehen. Es ist dies aber nur dann der Fall, wenn wir den Fehler begehen, die Atomschwingungsräume als nicht veränderlich anzusehen, und beispielsweise das Volumen für Stickstoff im Triisobutylamin gleich 1,5, d. h. nicht grösser setzen als im Aethylamin. Aus den Beziehungen von Lichtbrechung und Volumen (vergl. weiter unten auch 24398), lässt sich aber folgern, dass der maximale Schwingungsraum des Stickstoffatoms 9 bezw. 13 cc beträgt. Nehmen wir, der Differenz 1,5 und 13 entsprechend, ein Anwachsen des Stickstoffvolumens mit wachsender Grösse und Anzahl der mit dem Stickstoffatom verbundenen Alkyle an, so ist es sehr wahrscheinlich, dass das molekulare Covolumen auch für homogenes Triisobutylamin normal oder nahezu normal wird. Für $CHCl_3$ wird $\Phi = 27{,}8$ und für $CCl_4 = 31{,}9$, wenn der Raum von $1\,Cl = 13{,}2$ gesetzt wird. Berücksichtigen wir aber unsere Ausführungen p. 24, so wird auch Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff sich in Bezug auf die Grösse des molekularen Covolumens kaum mehr von den übrigen Verbindungen unterscheiden. Vergl. auch in Bezug auf Tetrachlorkohlenstoff meine Ausführungen 24399. Offenbar wirkt die Nachbarschaft mehrerer Halogenatome vergrössernd auf das Atomvolumen der Halogenatome ein (vergl. 141025) [1]).

Ich ziehe aus der Gesamtheit der Thatsachen den Schluss: Wenn auch für homogene Flüssigkeiten die Giltigkeit des Gesetzes von Avogadro nicht mit derselben Sicherheit nachgewiesen werden konnte, als für wässerige Lösungen, so muss doch die zum mindesten annähernde Giltigkeit dieses Gesetzes auch hier in hohem Grade als wahrscheinlich bezeichnet werden.

Das molekulare Covolumen einer homogenen Flüssigkeit ist (bei Berücksichtigung der Association, sowie der Veränderlichkeit der Atomvolumina) bei gleicher Temperatur konstant und im Mittel = 24,5 cc bei 0^0. Der Binnendruck (vergl. weiter unten p. 62) ist hiernach bei gleicher Temperatur für die normalen Flüssigkeiten konstant oder annähernd konstant.

---

[1]) Dies ist anscheinend auch für die Volumina der Halogenatome von in Wasser gelösten Verbindungen der Fall. Vergl. Hallwachs, Wied. Ann. 68, 1, 1899.

c) Der Satz von Avogadro, giltig für feste Stoffe (15), (26), (29).

Dass beim Uebergange vom flüssigen in den festen Zustand eine Aenderung der Atomschwingungsräume stattfindet, ist von vornherein unwahrscheinlich. Die folgende Tabelle enthält nach Schröders Bestimmungen (26) die Molekularvolumina einiger Silbersalze der Fettsäuren und die der CH_2-Gruppe entsprechenden Unterschiede.

	V_m	CH_2
Silberacetat . .	51,55	—
Silberpropionat .	66,7	15,15
Silberbutyrat . .	82,9	16,2
Silberisovalerianat	98,85	15,95
Silbercapronat .	113,7	14,85
Silbercaprylat . .	143,0	$2 \times 15{,}35$

Hienach, sowie nach der ausführlicheren Tabelle (26) ist zum mindesten eine annähernde Uebereinstimmung der Atomschwingungsräume im flüssigen und festen Zustande anzunehmen. Berechnen wir nun mit Hilfe der aus wässerigen Lösungen abgeleiteten Atomvolumina die $\Sigma n c$, so zeigt sich die Gleichung:

$$V_m = \Sigma n c + \Phi$$

auch für den festen Zustand bestätigt.

Wie gross ist nun das molekulare Covolumen, die Grösse Φ?

Nehmen wir an, dass die festen Stoffe sämtlich aus einfachen Molekeln bestehen, so erhält man (26132) für organische Stoffe Werte des molekularen Covolumens, welche innerhalb der Grenzen 10 bis 19 liegen; meist jedoch einem mittleren Werte von 13,9 Einheiten sehr nahekommen. Nun ist aber aus den verschiedensten Gründen für die meisten festen Stoffe eine Association der Molekeln anzunehmen (26) und (29); man denke u. a. an die Dampfdichteerscheinungen, Gefrierpunktsbestimmungen etc. Wenn bereits zahlreiche Flüssigkeiten als associiert angesehen werden müssen, so wird dies mehr noch für feste Stoffe der Fall sein. Besonders bemerkenswert ist der Umstand, dass die Volumverminderung, welche fast immer eintritt, beim Uebergang vom flüssigen in den krystallisierten Zustand abnimmt mit wachsendem Associationsgrade der Flüssigkeit. Flüssige Ameisensäure und Essigsäure haben bei 15° die Molekularvolumina 37,5 und 56,8; feste Ameisensäure bei 0° und Essigsäure bei 17° die Molekularvolumina 36,9 und 55,5. Die Unterschiede im flüssigen und festen Zustande verschwinden hier so gut wie vollständig, wenn man

auf gleiche Temperatur reduziert. Dagegen hat flüssiges Benzol bei 16° das Molekularvolumen 88,3, festes Benzol bei 5,3° = 77,4, flüssiges Naphtalin bei 15° (aus Benzollösungen berechnet) = 125,9, festes = 111,9 etc.

Ein krystallisierter Stoff wird wahrscheinlich nur aus einer bestimmten Molekelart[1]) bestehen. Nehmen wir an, dass die krystallisierten organischen Stoffe bimolekular sind, so wird das molekulare Covolumen meist nicht sehr verschieden und im Mittel gleich dem molekularen Covolumen in flüssigem Zustande. Die folgende Tabelle (vergl. 26) ist aufgestellt unter dieser Annahme.

	V_m	t°	Φ
i-Apfelsäure . . .	167,4	20°	26,6
l-Apfelsäure . . .	168,0	„	27,2
Traubensäure . . .	168,2	„	26,6
d-Weinsäure . . .	171,0	„	29,4
l-Weinsäure . . .	171,0	„	29,4
Silberacetat . . .	103,1	15—20°	26,9
Harnstoff	90,4	„	28,8
Benzol	154,8	5°	25,6
Brenzkatechin . . .	163,7	15—20°	28,7
Benzoësäure . . .	188,8	„	27,6
Naphtalin	223,8	„	25,6
Anthrachinon . . .	291,3	„	21,7
Phenanthrenchinon .	296,2	„	26,6

In einigen Fällen sind die Abweichungen recht bedeutend (vergl. 26), aber im grossen und ganzen ist nicht zu verkennen, dass die Werte Φ um einen Mittelwert herumschwanken, welcher nicht wesentlich abweicht von dem mittleren Covolumen für flüssige Verbindungen. Insbesondere ist hinzuweisen auf die Verbindungen mit asymmetrischem Kohlenstoffatome. Dass feste Traubensäure und i-Apfelsäure bimolekular sind, ist wohl nicht zu bezweifeln. Ein Vergleich der molekularen Covolumina macht aber die Annahme überaus wahrscheinlich, dass auch die übrigen organischen Stoffe, sowie insbesondere auch die optisch aktiven Komponenten der racemischen Verbindungen bimolekular sind. Anderenfalls käme man zu dem Ergebnis, dass den festen racemischen Verbindungen das molekulare Covolumen der Flüssigkeiten

[1]) Ein Gleichgewichtszustand zwischen verschieden grossen Molekeln ist weniger wahrscheinlich.

zukäme, dagegen allen anderen Verbindungen viel kleinere Werte, im Mittel der halbe Wert jenes Covolumens.

Meine Schlüsse über die Racemie vergl. 16.

Der Racemisierungsvorgang erfolgt nach der Gleichung:

$$dd + ll = 2dl$$

Nur feste Stoffe und associierende Flüssigkeiten können racemische Verbindungen bilden. Das Molekulargewicht der aktiven und inaktiven Formen ist stets annähernd dasselbe.

Ueber feste anorganische Stoffe vergl. (26134).

Es scheint, dass binäre Elektrolyte (KCl, $AgNO_3$ etc.) meist bimolekular, dagegen ternäre Elektrolyte ($K_2SO_4Pb(NO_3)_2$ etc.) meist monomolekular sind.

Nach der Gesamtheit der Ergebnisse zu schliessen, kann man die Giltigkeit des Satzes von Avogadro für feste Stoffe zwar nicht als sicher erwiesen ansehen, doch ist es wahrscheinlich, dass dieser wichtige Satz auch für den dritten Aggregatzustand seine Giltigkeit bewahrt, indem beim Festwerden weder die Atomvolumina noch das molekulare Covolumen sich ändern, dagegen meist eine Aenderung der Molekelgrösse erfolgt.

d) Molekulargewichtsbestimmung wasserlöslicher Stoffe.

Die Giltigkeit des Satzes von Avogadro für Gase hat zu der bekannten Methode der Molekulargewichtsbestimmung mit Hilfe der Dampfdichte geführt.

Die entsprechende Methode ist nun auch anwendbar auf Flüssigkeiten, zunächst auf wässerige Lösungen.

Das Molekulargewicht eines in Wasser gelösten Nichtleiters ist so zu bestimmen, dass das molekulare Covolumen gleich wird 12,4 cc bei 15°.

Eine einzige Bestimmung des spezifischen Gewichtes einer 1 bis 2%igen wässerigen Lösung ist hinreichend zur Bestimmung des Molekulargewichts. Da der Unterschied von beobachtetem und berechnetem molekularen Lösungsvolumen selten 2 bis 3 Einheiten (11) beträgt, eine Verdoppelung des Molekulargewichts aber einen Unterschied von 12,4 Einheiten zur Folge haben würde, so ergibt die Methode fast immer einwandfreie Resultate, und ist vielfach den osmotischen Methoden vorzuziehen.

Bedingung ist in erster Linie die Kenntnis der Anzahl und Natur

der in der Verbindung etwa enthaltenen Ringe. Sind mehrere Sauerstoffatome enthalten, so muss man in Kenntnis darüber sein, ob es sich um Hydroxyl- oder Carbonylsauerstoff handelt. Ebenso ist das zu beachten, was p. 23 über das Volumen des Stickstoffs gesagt wurde. Ist man in Bezug auf diese konstitutionellen Fragen unsicher, so wird man diese Methode zur Konstitutionsbestimmung, und eine der osmotischen Methoden zur Molekulargewichtsbestimmung anwenden.

Handelt es sich um eine im Wasser unlösliche einbasische Säure oder einsäurige Basis, so titriert man dieselbe mit Natron- bezw. Salpetersäure, bestimmt das spez. Gew. der 1 bis 3%igen Salzlösung, und subtrahiert für die zu 80 bis 90 % erfolgte Ionisation 13,5 cc von dem berechneten molekularen Lösungsvolumen (vergl. p. 7 und weiter unten). Für zweibasische Säuren scheint für gleiche Konzentration die Ionisationskonstante etwas grösser zu sein als $2 \times 13{,}5$.

Die folgenden Beispiele mögen die Anwendbarkeit der Methode zeigen:

Eine 1,018 gewichtsprozentige Lösung von Hexahydrosalicylsäure $C_7H_{12}O_3$ hatte das spez. Gew. von 1,00105 bei 15°. Hieraus berechnet man (p. 3) das molekulare Lösungsvolumen $v_m = 117{,}0$.

Es ist:

		Vol.
7 Kohlenstoff	=	69,3 cc
12 Wasserstoff	=	37,2 „
2 Carbonylsauerstoffatome .	=	5,9 „
1 Hydroxylsauerstoff . . .	=	0,4 „
$\Sigma n c$	=	112,8 cc
1 mol. Covolumen . . .	=	12,4 „
$\Sigma n c + \Phi$	=	125,2 cc
1 Hexamethylenring . . .	=	8,1 „
		117,1 cc

Triäthylamin NC_6H_{15}, Lösung 2,788 Gewichtsprozent, $s_{15} = 0{,}9947$, $v_m = \mathbf{117{,}4}$.

		Vol.
1 Stickstoff	=	1,5 cc
6 Kohlenstoff	=	59,4 „
15 Wasserstoff	=	46,5 „
$\Sigma n c$	=	107,4 cc
1 mol. Covolumen . . .	=	12,4 „
$\Sigma n c + \Phi$	=	**119,8** cc

Zimtsaures Natrium $C_9H_7NaO_2$, Lösung 2,139 %, $s_{15} = 1{,}00685$, $v_m = 109{,}4$.

		Vol.
9 Kohlenstoff	=	89,1 cc
7 Wasserstoff	=	21,7 „
1 Natrium	=	1,8 „
2 Sauerstoff	=	5,9 „
Σ n c	=	118,5 cc
1 mol. Covolumen . . .	=	12,4 „
Σ n c + Φ	=	130,9 cc
1 Benzolring	=	8,1 „
		122,8 cc
1 Ionisationskonstante . .	=	13,5 „
		109,3 cc

e) Bestimmung des Molekulargewichts im Gaszustande aus der Dichte homogener Flüssigkeiten, sowie Lösungen fester und flüssiger Stoffe in nichtwässerigen Lösungsmitteln.

Die Regeln zur Bestimmung des Molekulargewichts aus der Dichte und dem Molekularvolumen einer homogenen Flüssigkeit (und ebenso aus der Dichte und dem molekularen Lösungsvolumen einer nichtwässerigen Lösung vergl. p. 19) lauten:

Das Molekulargewicht ist so zu bestimmen, dass das Molekularvolumen $\frac{m}{s}$ (bezw. molekulares Lösungsvolumen) gleich wird der Summe der Atomvolumina, vermehrt man das molekulare Covolumen. Das molekulare Covolumen ist für die meisten Stoffe, d. i. die nicht associierten Stoffe (Kohlenwasserstoffe, Ester, Aether, Nitrile, Amine, Halogenalkyle, Säurechloride und Anhydride etc.) annähernd konstant = 24,5 cc bei 0°, 25,9 cc bei 15° und 26,3 cc bei 20°; für associierte Stoffe (hydroxylhaltige, Nitroverbindungen, methylierte Reihenanfangsglieder etc.) liegt das molekulare Covolumen (mit Ausnahme des Wassers) zwischen den Grenzen 15 und 25.

Es ist bei den homogenen Flüssigkeiten auf die Veränderlichkeit der Atomvolumina (vergl. p. 22) in höherem Masse Rücksicht zu nehmen, als bei wässerigen Lösungen. Geschieht dies nicht, so findet man bei tertiären Aminen mehrfach halogenierten Stoffen, hochmolekularen Aethern und Estern, das molekulare Covolumen zu hoch (etwa 25 bis 35 cc).

Da eine Verdoppelung des Molekulargewichts bei 15° einen Unterschied im beobachteten und berechneten Mole-

kularvolumen von im Mittel 25,9 cc zur Folge hat, so ist es trotz der (im Maximum + 10 Einheiten betragenden) Abweichungen infolge von Association und Variabilität der Atomvolumina in den weitaus meisten Fällen mit Hilfe einer einzigen spezifischen Gewichtsbestimmung möglich, das einfache Molekulargewicht einer homogenen Flüssigkeit oder eines gelösten flüssigen oder festen Stoffes nach dieser überaus einfachen Methode zu bestimmen (13) und (14).

Beispiele:

Butylsulfid $C_8H_{18}S$ (nicht associiert) $\frac{m}{s} = 174{,}8$ bei 10°.

		Vol.
8 Kohlenstoff	=	79,2 cc
18 Wasserstoff	=	55,8 „
1 Schwefel	=	15,5 „
	Σnc =	150,5 cc

$\Phi = 174{,}8 - 150{,}5 = \mathbf{24{,}3}$, theor. = **25,0** bei nicht associierten Verbindungen.

Buttersäureanhydrid $C_8H_{14}O_3$ (nicht associiert) $\frac{m}{s} = 165{,}1$ bei 16,5°

		Vol.
8 Kohlenstoff	=	79,2 cc
14 Wasserstoff	=	43,2 „
3 Sauerstoff	=	16,5 „
	Σnc =	138,9 cc

$\Phi = 165{,}1 - 138{,}9 = \mathbf{26{,}2}$ theor. **26,0.**

Naphtalin $C_{10}H_8$ flüssig (nicht associiert) berechnet aus Lösungen von 18,77 Gewichtsprozent Naphtalin in Benzol, spez. Gew. des Lösungsmittels = 0,8804, der Lösung = 0,9031 bei 19,1°. $v_m = 125{,}9$.

		Vol.
10 Kohlenstoff	=	99,0 cc
8 Wasserstoff	=	24,8 „
	Σnc =	123,8 cc
2 Benzolringe	=	26,4 „
		97,4 cc

$\Phi = 125{,}9 - 97{,}4 = \mathbf{28{,}5}$ theor. **26,2.**

Citronensaures Triäthyl $C_{12}H_{20}O_7$ (nicht associiert) $\frac{m}{s} = 242{,}9$ bei 20°.

		Vol.
12 Kohlenstoff	=	118,8 cc
20 Wasserstoff	=	62,0 „
6 Carbonylsauerstoff . . .	=	33,0 „
1 Hydroxylsauerstoff . . .	=	0,4 „
	Σnc =	214,2 cc

$\Phi = 242{,}9 - 214{,}2 = \mathbf{28{,}7}$ theor. **26,3.**

Bei derartigen Estern mehrbasischer Säuren findet man meist, wenn man der Veränderlichkeit der Atomvolumina nicht Rechnung trägt, das molekulare Covolumen um einige Einheiten zu hoch.

Triäthylamin $C_6H_{15}N$ (nicht associiert) $\frac{m}{s} = 139{,}0$ bei 20°.

	Vol.
6 Kohlenstoff . . . . . =	59,4 cc
15 Wasserstoff . . . . . =	46,5 „
1 Stickstoff . . . . . =	1,5? „
Σnc =	107,4 cc

$\Phi = 139{,}0 - 107{,}4 = \mathbf{31{,}6}$ theor. **26,3**.

Im Gegensatz zu dem Verhalten in wässeriger Lösung (vergl. p. 37) finden wir hier ein zu grosses molekulares Covolumen, sofern die Veränderlichkeit des Stickstoffvolumens (vergl. p. 23) nicht berücksichtigt wird.

Ameisensäure CH_2O_2 (associiert) $\frac{m}{s} = 37{,}5$ bei 15°.

	Vol.
1 Kohlenstoff . . . . . =	9,9 cc
2 Wasserstoff . . . . . =	6,2 „
2 Sauerstoff . . . . . =	5,9 „
Σnc =	22,0 cc

$\Phi = 37{,}5 - 22{,}0 = \mathbf{15{,}5}$.

Da es sich um eine hydroxylhaltige Verbindung von geringem Molekulargewicht, d. i. eine stark associierte Verbindung, handelt, so war das geringe molekulare Covolumen vorauszusehen. Eine Verbindung $C_2H_4O_4$ würde das molekulare Covolumen $2 \times 15{,}5 = 31{,}0$ ergeben, d. i. für associierte Verbindungen unmöglich.

f) Bestimmung des Molekulargewichts homogener Flüssigkeiten (19).

Die molekularvolumetrische Methode ermöglicht nicht nur eine einfache Methode zur Bestimmung des einfachen Molekulargewichts aus der Dichte der Lösungen und homogenen Flüssigkeiten, sondern gestattet uns auch eine Bestimmung des Molekulargewichts im Flüssigkeitszustande selbst.

Diese Methode kann an Einfachheit nicht übertroffen werden, sie ist gegenwärtig auch als die zuverlässigste[1]) anzusehen. (Vergl. meine Zusammenstellung der verschiedenen Methoden 19.)

Ist Φ das molekulare Covolumen einer homogenen Flüssigkeit bei 15°, so ist, da 25,9 cc das molekulare Covolumen bei gleicher

[1]) Die historisch wichtige, aber wesentlich umständlichere Methode von Eötvös-Ramsay-Shields steht an Genauigkeit der molekularvolumetrischen Methode nach aus Gründen, welche **19**, 269 von mir mitgeteilt wurden. Vergl. die die Uebereinstimmung meiner Ergebnisse mit denjenigen der kryoskopischen Methode. W. Biltz, Zeitschr. Physik. Chem. **29**, 264, 1899.

Temperatur sein würde, im Falle die Flüssigkeit nicht associiert ist, der Associationsfaktor[1]) x offenbar $= 1 + \frac{25{,}9 - \Phi}{12{,}95}$. Φ ist $= \frac{m}{s} - \Sigma n c$.

Die molekularen Covolumina sind aber nicht, wie ich dies in der Tabelle 19273 gethan habe, unter der Annahme zu berechnen, dass die Atomvolumina konstant sind, sondern man hat, so gut dies möglich ist, auf die Veränderlichkeit der Atomvolumina (vergl. p. 22) Rücksicht zu nehmen. Da ein Hydroxylsauerstoffatom das mittlere Atomvolumen 2,3 hat, ein Carbonyl- oder Aethersauerstoffatom in Verbindung mit grösseren Atomkomplexen das maximale Atomvolumen 6 bis 6,5 cc (vergl. p. 22), so kann man schätzungsweise[2]) (Fehler $= \pm 0{,}5$) den Raum für das einer Methyl- bezw. Aethyl- bezw. Propylgruppe benachbarte Sauerstoffatom $= 3{,}5$, bezw. 4,0 bezw. 4,5 setzen. Dies ist bei Aufstellung der folgenden kleinen Tabelle geschehen.

Es ist Φ das molekulare Covolumen bei 15°, $x_{molvol.}$ der daraus nach der molekularvolumetrischen Methode abgeleitete Associationsfaktor, $x_{cap.}$ ist der nach der capillarimetrischen Methode berechnete gleiche Faktor (vergl. 19).

	Φ	$x_{molvol.}$	$x_{cap.}$
Hexan	26,9	0,93	0,98
Oktan	26,3	0,97	1,00
Benzol	23,5	1,18	1,05
Toluol	24,9	1,08	1,01
Methylformiat	22,1	1,29	(1,07)
Aethylformiat	22,7	1,24	1,08
Propylacetat	23,6	1,18	1,00
Aethyläther	26,7	0,94	1,04
Aceton	21,0	1,37	1,18
Methylalkohol	15,6	1,79	2,53
Propylalkohol	17,4	1,66	1,70
Allylalkohol	18,8	1,55	1,50
Glykol	14,5	1,88	2,05
Essigsäure	18,7	1,56	2,32
Valeriansäure	21,7	1,23	1,23
Pyridin	16,2	1,75	(1,00)
Nitroäthan	15,3	1,82	(1,28)

[1]) Der Associationsfaktor ist die Zahl, welche angibt, wie viel mal grösser das Molekulargewicht im Flüssigkeits- als im Gaszustande ist.

[2]) Zu diesen Werten gelangt man, wenn man unter der Annahme der Konstanz der Atomvolumina die molekularen Covolumina in solchen Reihen (Aether,

Trotz der teilweile bedeutenden Abweichungen beider Methoden (Pyridin, Nitroäthan) kann man vorläufig mit dem Grade der Uebereinstimmung zufrieden sein. Dass Pyridin, Nitroäthan, auch Aceton und Methylformiat stärker associiert sind, als sich aus der capillarimetrischen Methode ergibt, wird bei Berücksichtigung der übrigen in (19) erwähnten Methoden sehr wahrscheinlich. Wenn man in der ausführlichen Tabelle daselbst, namentlich in der Gruppe der Ester die Veränderlichkeit der Atomvolumina in Betracht zieht, so wird die Uebereinstimmung der Werte auch dort eine wesentlich bessere.

g) Bestimmung des Molekulargewichts fester Stoffe (15), (26), (29).

Die Methode ist die gleiche wie sub f. Bereits p. 34 und 35 dieser Abhandlung wurde ausgeführt, dass sich auf diesem Wege die meisten festen Stoffe als bimolekular erwiesen haben. Es liegt hier die erste allgemeine anwendbare Methode zur Molekulargewichtsbestimmung fester Stoffe vor. An Einfachheit der Ausführung ist dieselbe nicht zu übertreffen.

6. Ausdehnung des Volumgesetzes der Gase von Gay-Lussac auf Lösungen und homogene Flüssigkeiten (10_{91} u. 15_{3294}).

Die Hypothese von Avogadro wurde für die Gase aus dem bekannten Volumgesetze von Gay-Lussac abgeleitet.

Ganz ebenso bedingt auch die Giltigkeit des Satzes von Avogadro für Flüssigkeiten und Lösungen die Giltigkeit eines gleichen Volumgesetzes. Wir können daher schliessen:

Bei einer Reaktion zwischen homogenen Flüssigkeiten stehen die molekularen Covolumina der reagierenden und bei der Reaktion erzeugte Stoffe in einfachen rationalen Zahlenverhältnissen. Für jede bei der Reaktion verschwindende Grammmolekel erfolgt bei 0^0 eine Kontraktion von 24,5 ccm[1]), für jede neugebildete Grammmolekel die gleiche Dilatation. Zu berücksichtigen ist hierbei der

---

Ester) berechnet, für welche man annehmen darf, dass von dem propylierten Gliede an aufwärts keine Association mehr stattfindet. Aus der Inkonstanz der Werte Φ der Anfangsglieder kann man dann auf die Variabilität der Atomvolumina schliessen.

[1]) Ueber den Einfluss der Temperatur auf das molekulare Covolumen vergl. w. u. p. 67.

Associationsgrad der verschwindenden und entstehenden Verbindungen.

Für Reaktionen in wässeriger Lösung beträgt die Kontraktion bezw. Dilatation pro Grammmolekel (bezw. Grammion) = 12,4 cc bei 15° [1]), für Reaktionen der Nichtleiter in organischen Lösungsmitteln ist dagegen die Kontraktion bezw. Dilatation annähernd = 24,5 cc bei 0°.

Diese Sätze bilden den umfassendsten Ausdruck für die gesamten bei beliebigen chemischen Reaktionen zwischen flüssigen oder gelösten Stoffen eintretenden Volumänderungen.

Kennt man den Verlauf einer Reaktion, so kennt man auch die entsprechende Volumänderung. Ausser den Associationsfaktoren ist die Veränderlichkeit der Atomvolumina in Rechnung zu ziehen.

Diese Sätze, deren Bedeutung für die chemische Energetik sich heute noch nicht absehen lässt, ermöglichen in Verbindung mit den übrigen in dieser Arbeit mitgeteilten Thatsachen, eine einfache Berechnung der gesamten Volumenerscheinungen; ist es doch auf Grund des hier Mitgeteilten möglich, das spezifische Gewicht der meisten Lösungen homogener Flüssigkeiten und selbst fester Stoffe bei den verschiedensten Temperaturen mit grosser Annäherung im voraus zu berechnen.

7. Zur Theorie der komplexen Verbindungen [2]).

Die Frage, ob ein Doppelsalz oder eine komplexe Verbindung als eine atomistische Verbindung vom Standpunkte der Valenztheorie, oder als eine molekulare Verbindung zu betrachten sei, hat bis jetzt noch nicht mit Sicherheit entschieden werden können. Ich glaube, dass meine Volumenarbeiten eine eindeutige Lösung dieser wichtigen Frage gestatten. Reychler [3]) hat mit Hilfe von Gefrierpunkt,

[1]) Der Wert für 0° wurde noch nicht genauer bestimmt; wahrscheinlich ist derselbe um etwa 1 cc kleiner. Da die Atomschwingungsräume bei 0° und 15° kaum verschieden sind (vergl. p. 24), so ist bei einfacher zusammengesetzten Verbindungen $v_{m15} - v_{m0}$ annähernd = $\varphi_{15} - \varphi_0$.

[2]) Hierüber ist bisher von mir noch nichts veröffentlicht worden; doch beabsichtige ich, diese Untersuchungen gelegentlich auf das Gebiet der komplexen Kobalt-Platinsalze etc. auszudehnen.

[3]) Reychler, Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 556. Zu ähnlichen Resultaten ist auf anderem Wege Konowalow gelangt. Vergl. Journ. Russ. Phys. Chem Ges. (4) **30**, 367, 1898 und Ref. Chem. Ztg. **2**, 143, 1899 und Ref. Zeitschr. Phys. Chem. **28**, 558, 1899.

elektrischem Leitvermögen, sowie vermittelst des Geruchs die Existenz der in folgender Tabelle enthaltenen Ammoniakate in wässeriger Lösung nachgewiesen.

v_m beobachtet ist das von mir aus Reychlers spezifischen Gewichtsangaben bei 18° aus Lösungen von 2 bis 7 % berechnete molekulare Lösungsvolumen. Die Werte v_m berechnet unter I bezeichnen das nach der Formel $v_m = \Sigma nc + 12{,}4$ von mir berechnete molekulare Lösungsvolumen. So gross müsste das experimentell bestimmte molekulare Lösungsvolumen sein, wenn die Ammoniakate atomistische Verbindungen wären.

Unter v_m berechnet sub II finden sich die molekularen Lösungsvolumina berechnet nach der Formel $v_m = \Sigma nc + n.12{,}4$; wo n die Anzahl einfacher Molekeln angibt, welche in dem betreffenden Ammoniakat enthalten wären (vergl. die Werte n in der Tabelle). Nur wenn es sich um nicht atomistische Verbindungen handelt, können diese Werte mit den experimentell bestimmten übereinstimmen. Das molekulare Covolumen 12,4 cc kann bei atomistischen Verbindungen nur 1mal, bei molekularen Verbindungen dagegen n-mal in die Rechnung eintreten.

	v_m beob.		v_m beob.	v_m ber. I	v_m ber. II	n
$AgNO_3$ [1])	27,3	$AgNO_3$, $2NH_3$	78,3	64,3	76,7	3
$AgNO_2$	24,6	$AgNO_2$, $2NH_3$	73,1	61,6	74,0	3
$AgC_2H_3O_2$	41,4	$AgC_2H_3O_2$, $2NH_3$	89,4	78,4	90,8	3
Ag_2SO_4	13,3	Ag_2SO_4, $4NH_3$	117,3	74,9	112,1	5
$Cu(NO_3)_2$	28	$Cu(NO_3)_2$, $4NH_3$	123,1	89,6	126,8	5
$CuSO_4$	7,5	$CuSO_4$, $4NH_3$	85,0	54,1	91,3	5
NH_3	24,7	NH_4NO_3, NH_3	68,1	54,3	68,2	2
NH_4NO_3	43,5					

Diese in wässeriger Lösung bestehenden Ammoniakate sind danach keine atomistische Verbindungen, denn dass in dem Werte $v_m = 24{,}7$ für Ammoniak das molekulare Covolumen enthalten ist, kann keinem Zweifel unterliegen.

Danach ist es sehr wahrscheinlich, dass auch die Ammoniakate in den Reihen der Kobaltsalze, bei den Platinverbindungen etc. ähnlich konstituiert sind. Ferner wird es bei der Analogie von Krystallwasser und Krystallammoniak verständlich, dass der Unterschied der molekularen Lösungsvolumina von $\frac{1}{2}\ K_2SO_4 - \frac{1}{2}\ Na_2SO_4 - \frac{1}{2}\ Li_2SO_4 - \frac{1}{2}\ Ag_2SO_4$ in wässeriger Lösung fast genau so gross ist wie von

[1]) Die Werte v_m der einzelnen Salze sind zum Teil auf Grund der Arbeiten (2) u. (5) für die betreffenden Konzentrationen bei 18° berechnet.

$KNO_3 - NaNO_3 - LiNO_3 - AgNO_3$, ohne dass deshalb auf die Abwesenheit von Krystallwasser für gelöstes Natriumsulfat geschlossen werde dürfte (vergl. p. 8).

Aus einer etwa 3 %igen wässerigen Lösung des Cyansilbercyankalium AgCN, KCN berechnet man (5_{20}) bei 15° das molekulare Lösungsvolumen = 72,0 cc. Wäre das Salz, wie dies häufig angenommen wird, eine atomistische Verbindung, so wäre das molekulare Lösungsvolumen berechnet [1]) = 1,8 + 11,7 + 2 × 20,5 + 12,4 − 11,5 = 55,4 cc. Ist die Verbindung dagegen als nicht atomistisches Doppelsalz aufzufassen, so ist noch ein zweites Covolumen = 12,4 hinzuzuaddieren, wir erhalten dann v_m = 67,8 cc, oder genauer:

v_m für KCN (aus einer 3%igen wässerigen Lösung ber. 5_{43}) ist = 32,1
v_m für AgCN (mit Hilfe der Differenz K — Ag ber.) ist = 22,2
folglich Σnc = 54,3

Da nun nach Le Blanc und Noyes sowie Morgan (siehe Anm.) KCN, AgCN etwa 1,14 Ionen pro Molekel weniger enthält als die Summe der einfachen Salze in 3 %iger Lösung, so ist zur Σnc hinzuzufügen 1,14 × 13,5, d. i. 15,4, dann wird v_m ber. 54,3 + 15,4 = **69,7** cc gegen **72,0** cc beobachtet.

Cyansilbercyankalium ist daher ein molekulares Doppelsalz von der Formel KCN, AgCN; die Formel $KAg(CN)_2$ ist unrichtig.

Kaliumjodid-Cadmiumjodid. 2 KI, CdI_2.

v_m für 2KJ, CdJ_2 (aus 5 %iger wässeriger Lösung ber. 5_{28}) = 164,0 cc
v_m für 2KJ (aus 5 %iger wässeriger Lösung ber. 2_4) = 2 × 45,4 cc
v_m für CdJ_2 (aus 5 %iger wässeriger Lösung ber. 5_{28}) = 58,2 cc

folglich ist für CdJ_2 + 2KJ Σnc = 149,0; wegen der verschiedenen Ionisation[2]) von 2KJ, CdJ_2 und CdJ_2 + 2KJ ist zur Σnc noch etwa 13,5 hinzuzuaddieren. Wir erhalten dann v_m ber. = **162,5** gegen v_m beob. = **164,0**.

Kaliumjodid-Cadmiumjodid ist somit auch eine molekulare Verbindung von der Formel 2 KI, CdI_2 nicht aber K_2CdI_4. Diese Formel würde ein um 2 × 12,4 Einheit kleineres molekulares Lösungsvolumen verlangen.

Ebenso ist Kaliumplatinchlorid ein Doppelsalz von der Formel 2 KCl, $PtCl_4$ (vergl. 2_4 und 5_{38} v_m gef. 160 ber. 161); die Formel K_2PtCl_6 ist zu verwerfen.

---

[1]) Ag = 1,8; K = 11,7; CN = 20,5; Φ = 12,4, vergl. p. 10 dieser Abh. sowie $(2)_6$ u. (5_{43}). Der Abzug von 11,5 cc entspricht der Ionisation vergl. w. u., denn das Salz ist grösstenteils ionisiert gemäss der Formel K — CN, AgCN. Vergl. Le Blanc und Noyes, Zeitschr. Physik. Chem. **6**, 397 und Morgan, ibid. **17**, 513.

[2]) Arrhenius Zeitschr. Physik. Chemie **2**, 496, 1888.

Dasselbe gilt für Kaliumpalladiumchlorür $2\,KCl, PdCl_2$ (5_{38} v_m gef. 104,7 ber. 105,9). Dagegen scheint es, dass das gelbe Blutlaugensalz als atomistische Verbindung aufzufassen ist. Jedenfalls kann dies als nachgewiesen gelten für Kaliumpyrosulfat; ob auch für Kaliumbichromat, ist vorläufig zweifelhaft.

8. Die Elemente und das molekulare Covolumen.

Die Molekeln der meisten Metalle sind auch im flüssigen Zustande als einatomig zu betrachten (31). Dieser Umstand, in Verbindung mit der Thatsache, dass die Atomvolumina vieler Metalle sehr klein sind (beispielsweise Fe = 6,6; Cu = 7,1), spricht dafür, dass zum mindesten den meisten Metallen kein molekulares Covolumen zukommt.

Man sollte aber meinen, dass für alle Elemente, deren Molekel mehratomig ist, auch ein molekulares Covolumen besteht. Dies scheint jedoch nicht immer der Fall zu sein, auch nicht für den festen Aggregatzustand, wie die folgenden Beispiele zeigen.

Schwefel. Das Atomvolumen des Schwefels als Element ist = 15,7, aus Lösungen in Schwefelkohlenstoff erhält man für das atomare Lösungsvolumen (5_{72})[1]) den Wert 15,4 und aus wässerigen Lösungen organischer Verbindungen (vergl. p. 24) den Wert = 15,5. Schwefel hat danach aus Gründen, welche mir vorläufig sehr rätselhaft sind, kein molekulares Covolumen weder in festem noch flüssigem Zustande.

Phosphor. Das Atomvolumen im festen Zustande ist = 17,0; das atomare Lösungsvolumen, aus Lösungen in Schwefelkohlenstoff (5_{72}) berechnet, ist = 17,0, ebenso erhält man den Wert von 17 aus wässerigen Lösungen organischer Stoffe. Es gilt daher für den Phosphor das gleiche, wie für den Schwefel.

Anders scheinen die Verhältnisse für die Halogene zu liegen. Die scheinbaren Atomvolumina (= Atomgewicht durch Dichte) von Chlor, Brom und Jod in flüssigem Zustande sind 25,6, 25,1 und 25,7, die Molekularvolumina somit 51,2, 50,2 und 51,4. Nehmen wir ein normales molekulares Covolumen von 24,5° bei 0° an, so werden die wirklichen Atomvolumina = 13,35, 12,85 und 13,45. Aus wässerigen Lösungen halogenirter Säuren berechneten wir (p. 24) für Chlor, Brom und Jod[2]) das Atomvolumen 13,2°. Immerhin ist diese Berechnung

[1]) Die daselbst p. 72 u. 73 gezogenen Schlüsse sind unrichtig.

[2]) Vergl. 5_{72}. Das (scheinbare) atomare Lösungsvolumen für Jod berechnet sich aus ätherischen Lösungen v_a = 26,4, aus Schwefelkohlenstoff = 33,9.

noch hypothetisch; es scheint aber, dass auch die Berechnung der Konstanten a und b von van der Waals (siehe w. u.) für Brom nur dann zum Ziele führt, wenn ein molekulares Covolumen auch für den flüssigen Zustand angenommen wird.

Ebenso wie die flüssigen Halogene haben anscheinend auch flüssiger Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff ein molekulares Covolumen, denn sonst wäre die grosse Molekularvolumina, welche sich nach Dewars Bestimmungen[1]) bei den Kochpunkten dieser Elemente ergeben $\left(\frac{m}{d}\ H_2 = 28{,}6,\ O_2 = 27{,}4,\ N_2 = 33{,}2\right)$ nicht verständlich. Insbesondere sei hier hingewiesen auf 23392. Die dort berechneten Weglängen der flüssigen und gasförmigen Molekeln H_2, O_2, N_2 und Cl_2 sprechen durchaus zu Gunsten der Annahme eines molekularen Covolumens.

Für Legirungen der Metalle und für Verbindungen zwischen verwandten Metalloiden, beispielsweise Schwefel und Selen, gilt voraussichtlich in Bezug auf das molekulare Covolumen ganz Aehnliches wie für die betreffenden Elemente selbst.

9. Das Kontraktionsgesetz für wässerige Lösungen.

Das molekulare Covolumen einer homogenen Flüssigkeit ist bei 15° (vergl. p. 32) = 25,9 cc; das molekulare Covolumen eines in verdünnter wässeriger Lösung enthaltenen nichtleitenden Stoffes bei derselben Temperatur = 12,4 cc.

Hieraus ergibt sich der folgende Satz:

I. Die Kontraktion, welche eine Grammmolekel eines beliebigen in verdünnter wässeriger Lösung gelösten Nichtleiters hervorbringt, ist nahezu oder völlig unabhängig von der Natur des gelösten Stoffes, und beträgt im Mittel = 13,5 cc bei 15°.

In Ergänzung hierzu ergibt sich ferner der Satz:

II. Die Kontraktion eines nichtleitenden Stoffes im Wasser nimmt beim Uebergange von verdünnten zu konzentrierteren Lösungen ab proportional der Konzentration der Lösung, und unabhängig von der Natur des gelösten Stoffes.

Der Satz I ist eine Folge des von mir auf homogene Flüssigkeiten und Lösungen übertragenen Gesetzes von Avogadro. Würde dieses für homogene Stoffe keine strenge Giltigkeit haben, so müsste

[1]) Dewar, Ref. Centralbl. 2, 259, 1898.

auch das Kontraktiongesetz eine entsprechende Einschränkung erfahren. Eine annähernde Giltigkeit darf aber sicherlich für diese sich gegenseitig bedingenden und stützenden Gesetze behauptet werden.

Der Wert für die Molekularkontraktion = 13,5 cc erfährt möglicherweise noch eine Aenderung; einen Fehler von ± 1,5 cc halte ich nicht für ausgeschlossen.

Zur Geschichte obiger Sätze siehe (5$_{68}$), (8$_{323}$ u. f.), (10$_{87}$) und (25$_{491}$). Es hatte sich gezeigt, dass sowohl auf anorganischem wie organischem Gebiete die Differenzen der Molekularvolumina für den homogenen Zustand in zahlreichen Fällen gleich waren den Differenzen der molekularen Lösungsvolumina in verdünnter wässeriger Lösung.

Dass beim Lösungsprozess allgemein eine Kontraktion des Lösungsmittels sowie auch des Gelösten[1]) stattfand, folgte u. a. (5$_{68}$) aus den negativen Werten der molekularen Lösungsvolumina vieler Elektrolyte. Die Verbindung dieser Thatsachen hatte zuerst meine Aufmerksamkeit auf jenes Kontraktionsgesetz gelenkt. Dazu kamen die Beobachtungen bei den Elektrolyten (8$_{323}$), und die Feststellung (8$_{333}$), dass die Differenz von Molekularvolumen und molekularem Lösungsvolumen, d. i. die Molekularkontraktion bei nicht associierten Nichtleitern nahezu = 13,5 cc war, dagegen bei associierten Verbindungen im Verhältnisse zum Associationsgrade[2]) u. [3]) abnahm.

Obige Sätze I und II sind noch einer Verallgemeinerung fähig. Man kann dieselben auf die Elektrolyte ausdehnen (8$_{323}$ und 10$_{87}$).

Ein Vergleich der molekularen Lösungsvolumina von Salzen wie KCl, NaCl; KBr, NaBr; KI, NaI; KNO_3, $NaNO_3$; $KClO_3$, $NaClO_3$ etc. in verdünnter wässeriger Lösung 1$_{2526}$, 5$_{64}$, $_{67}$ und $_{68}$ führte zu dem Ergebnis, dass der Unterschied der molekularen Lösungsvolumina Δv_m für K—Na etc. sehr angenähert gleich ist dem Unterschied der Molekularvolumina dieser Salze für den festen Zustand. Da beim Lösen jener Salze in Wasser eine erhebliche Kontraktion stattfindet, so folgt, dass die Ionen K und Na einerseits, sowie die Ionen Cl, Br, I, NO_3, ClO_3 etc. anderseits bei ihrer Lösung in Wasser die gleiche Kontraktion hervorbringen.

[1]) Es ist anzunehmen, dass die Kontraktion von 13,5 cc zum grösseren Teil sich auf das Wasser, zum kleineren Teil auf den gelösten Stoff verteilt. Leider (vergl. auch Dieterici, Wied. Ann. **66**, 858, 1898) wissen wir vorläufig nichts Genaueres, um wie viel sich Lösungsmittel und Gelöstes einzeln kontrahieren.

[2]) Die Berechnung der Associationsfaktoren 9$_{339}$ ist zu verwerfen.

[3]) Wenn bei der Auflösung von Ammoniumsalzen in Wasser eine Ausdehnung stattfindet, so hängt dies sehr wahrscheinlich mit der Association jener Salze zusammen.

Eine Ausdehnung dieser Betrachtungen auf Salze von Rb, Cs, Ag, Tl etc. führt zu einer Verallgemeinerung obiger Sätze, und macht es in hohem Grade wahrscheinlich (568), dass nicht nur die verwandten, sondern sämtliche gleichwertigen Ionen der anorganischen Elektrolyte bei ihrer Lösung in Wasser die gleiche Kontraktion hervorbringen.

Ueber die Grösse dieser Kontraktion erhalten wie auf dem folgenden Wege Auskunft:

Nach den sehr sorgfältigen Bestimmungen von Hallwachs[1]) nimmt das molekulare Lösungsvolumen einer 5fachen — $^1/_{64}$ normalen wässerigen Lösung von Trichloressigsäure bei 12,5° ab von 92,34 bis 80,9 cc. Die Ionisationskoëffizienten sind für beide Konzentrationen 0,06 und 0,96. Der fortschreitenden Ionisation von 0,96 — 0,06 = 0,90 entspricht somit eine Kontraktion von 92,34 — 80,9 = 11,44, der Bildung eines ganzen Ions somit eine Kontraktion von 12,7 cc.

Aus derselben Abhandlung erhalten wir für 5fach — $^1/_{64}$ normale Lösungen von Dichloressigsäure bei 12,5 die Werte $v_m = 76{,}08$ und 66,4. Die Ionisationsgrade sind 0,025 und 0,813, somit entspricht der Ionisation von 0,813 — 0,025 = 0,788 eine Kontraktion von 76,08 — 66,4 = 9,68, der völligen Ionisation somit eine Kontraktion von 12,3 cc.

Die Kontraktion bei Auflösung einer Grammmolekel eines Nichtleiters in Wasser ist = 13,5 cc. Der Zerfall einer binären Molekel in 2 Ionen ist nach obigem mit einer mittleren Kontraktion von 12,5 cc verbunden.

Wenn in verdünntester wässeriger Lösung eine Grammmolekel einer völlig ionisierten Säure, beispielweise HCl, mit einer Grammmolekel einer völlig ionisierten Base, beispielweise NaOH, vermischt wird, so besteht der chemische Prozess im wesentlichen darin, dass 2 Ionen H und OH verschwinden und sich zu einer Wassermolekel vereinigen. In der That beträgt nach Tamman[2]) die Volumenvergrösserung für verdünnteste Lösungen angenähert = 2 × 11,5 = 23,0 cc.

Zu nahezu demselben mittleren Werte gelangt Fanjung[3]), indem er jene Volumenvergrösserung aus der Aenderung des elektrischen Leitvermögens mit dem Druck berechnet.

---

[1]) Hallwachs, Wied. Ann. **68**, 37, 1899.

[2]) Tamman, Zeitschr. Physik. Chem. **16**, 96 u. 144, 1895; **17**, 726, 1895.

[3]) Fanjung, ibid. **14**, 700, 1894.

Von besonderem Interesse ist aber ein Vergleich der molekularen Lösungsvolumina von in Wasser gelösten Säuren und deren Natriumsalzen. Nach p. 7 ist bei völliger Ionisation von Säure und Natriumsalz der Unterschied der molekularen Lösungvolumina Δv_m für H — Na = 1,5, sofern wir die Werte von HCl — NaCl nach den Messungen von Kohlrausch und Hallwachs [1]) den Berechnungen zu Grunde legen. Dieser Unterschied wächst nun mit abnehmender Ionisation der Säure (vergl. p. 7). Ist das Natriumsalz völlig, die Säure so gut wie gar nicht ionisiert, so schwankt die Differenz Δv_m für H — Na wiederum um ein Mittelwert, wie die folgende Tabelle einbasischer Säuren und Salze zeigt.

	Δv_m H — Na
Essigsäure	12,4
Propionsäure	13,5
Buttersäure	15,1
Isobuttersäure	17,4
Isovaleriansäure	17,0
Monochloressigsäure	13,4
Dichloressigsäure	14,4
Trichloressigsäure	15,4
Bromessigsäure	15,5
Cyanessigsäure	13,2
Thioessigsäure	12,3
α-Brompropionsäure	15,4
β-Jodpropionsäure	15,0
Milchsäure	14,9
Crotonsäure	14,6
Isocrotonsäure	13,4
Allozimtsäure	14,2
Allofurfuracrylsäure	15,2
Pinonsäure	17,0
α-Dioxydihydrocampholensäure	17,5
β-Dioxydihydrocampholensäure	12,4
Hexahydrosalicylsäure	17,5
Hexametahydrooxybenzoësäure	18,7

Die Werte Δv_m für H—Na wurden berechnet, indem der Wert v_m für verdünnteste [2]) völlig ionisierte Natriumsalzlösungen auf die-

[1]) Kohlrausch u. Hallwachs, Wied. Ann. **53**, 39, 1894.

[2]) Auf etwa 0,1 bis 0,2 %ige Lösungen vergl. 10^{97} u. ^{98}, die Werte für Essigsäure, essigsaures Natrium, Chloressigsäure, chloressigsaures Natrium, ferner Kohlrausch u. Hallwachs l. c. Salzsäure, Chlornatrium, ferner Hallwachs, Wied. Ann. **68**, 36 Di- und Trichloressigsäure, sowie deren Kaliumsalze. Es wurde hier

jenigen Säurekonzentrationen bezogen wurde, für welche der Ionisationsgrad annähernd = 0 ist.

Die Tabelle lehrt, dass eine völlige Konstanz der Werte Δv_m nicht vorhanden ist. Es findet offenbar mit wachsender Zahl der Atome in der Molekel eine Zunahme jener Werte statt. Dennoch handelt es sich hier wohl nur um Schwankungen sekundärer Natur, eine Annahme, für welche verschiedene Ursachen geltend gemacht werden können. Dies folgt auch aus zahlreichen Werten v_m gelöster Natriumsalze von in Wasser unlöslichen Säuren. Berechnen wir das hypothetische Lösungsvolumen für die Säure in wässeriger Lösung mit Hilfe der Atomkonstanten, so erhält man in allen diesen Fällen eine mittlere Kontraktion von 13 bis 14 cc.

Der mittlere Wert Δv_m aus obigen 23 Paaren von Verbindungen ist = 15,0 cc; da bei völliger Ionisation der Säure der entsprechende Wert = 1,5 ist, so ist der Zerfall einer binären Molekel in zwei Ionen im Mittel mit einer Kontraktion von 13,5 cc verbunden; danach ist die Kontraktion für ein einwertiges in Wasser gelöstes Ion im Mittel gleich derjenigen für die Molekel eines Nichtleiters (= 13,5 cc).

Für die zweibasischen Säuren und deren Natriumsalze ist die Kontraktion wesentlich grösser als für einbasische Säuren und deren Natriumsalze. Die Verhältnisse erfordern hier noch ein eingehendes Studium unter Benützung der Methode von Kohlrauch und Hallwachs; die früheren (10 87 u. 88) von mir veröffentlichten Werte sind sämtlich zu gering. Es ist hier absolut notwendig, die Untersuchungen auf grösste Verdünnungen auszudehnen.

10. Das Kontraktionsgesetz und die Lösungstheorie von van't Hoff-Arrhenius (8), (25), (27) u. (28).

Nach Lothar Meyer[1]), H. A. Lorentz[2]), Bouty[3]) und Reychler[4]) ist der osmotische Druck auf die Anziehung zurückzuführen, welche zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoffe

---

die Differenz K — Na = 9,9 eingesetzt, und eine kleine Extrapolation vorgenommen. Auch in anderen Fällen wurden die molekularen Lösungsvolumina für 0,1 % aus 1 bis 2 %igen Lösungen extrapoliert.

[1]) Lothar Meyer, Zeitschr. Physik. Chemie **5**, 23, 1890.

[2]) H. A. Lorentz, ebenda **7**, 36, 1891.

[3]) Bouty, Journ. Phys. (**3**) **4**, 154, 1895.

[4]) Reychler, Les Théories Physico-Chimiques, Brüssel 224, 1897.

besteht. Nach Barmwater[1]), dessen neuere Abhandlung über diese Theorie sehr lesenswert ist, ist der osmotische Druck ein direktes Mass dieser Anziehung.

Da nun der osmotische Druck für äquimolekulare Lösungen nichtleitender Stoffe gleich gross ist, so müsste auch die Anziehung solcher Lösungen zum Lösungsmittel gleich gross sein. Die Grösse der Anziehung äussert sich aber in der Grösse der Kontraktion, und wir finden in der That, dass für die Kontraktion dieselben Sätze gelten wie für den osmotischen Druck: das Gesetz von Boyle und Avogadro (im Sinne von van't Hoff). Aber auch quantitativ lässt sich der osmotische Druck aus unserem Kontraktionsgesetze berechnen.

Schliessen wir aus der sehr beträchtlichen Kontraktion im Wasser auf labile Bindungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem, — eine Annahme, welche immer mehr Anhänger findet — so folgt zunächst aus der annähernden Gleichheit der Kontraktion[2]) für eine Grammmolekel der verschiedensten Nichtleiter, dass die Anzahl Wasserteilchen, mit welchen eine Harnstoffmolekel, eine Zucker- oder Alkoholmolekel bei Auflösung im Wasser in wechselnde Bindung tritt, stets die gleiche ist. Machen wir die auf Grund der kinetischen Hypothese sowie aus sonstigen Gründen[3]) einfachste Annahme, dass jene Anzahl Wasserteilchen = 1 ist, dass also eine gelöste Harnstoff- oder Alkoholmolekel immer von einem Wasserteilchen unter Kontraktion zum anderen wandert, so gelingt es auf Grund von Formeln, welche von Poynting und mir (25) (27 u. 28) gegeben sind, quantitativ die Gleichheit von osmotischem Druck und Gasdruck zu beweisen.

Eine NaCl- oder KNO_3-Molekel erzeugt in verdünnter wässeriger Lösung die doppelte Kontraktion, wie eine Zuckermolekel.

---

[1]) Barmwater, Zeitschr. Physik. Chemie **28**, 115, 1899.

[2]) Für die Grösse des osmotischen Druckes ist die Grösse der Kontraktion nur indirekt massgebend, nämlich insofern von dieser Grösse die Anzahl Teilchen des Lösungsmittels abhängig ist, welche mit einem Teil der Gelösten in Bindung treten. Es könnte also sehr wohl für äquimolekulare Lösungen die Kontraktion innerhalb gewisser Grenzen schwanken, ohne dass deshalb der osmotische Druck, dessen Grösse primär von der Anzahl verbundener Teilchen vom Lösungsmittel und Gelösten abhängt, verschieden zu sein braucht.

[3]) Vergl. (28) die Ansicht van der Waals auch w. u. p. 69, auch spricht hiefür der Umstand, dass das molekulare Covolumen in Wasser etwa die Hälfte beträgt wie in homogenem Zustande.

Wir nehmen daher an, dass bei der Lösung einer solchen Salzmolekel im Wasser durch die grosse Anziehung von seiten des Wassers die Ionen voneinander gerissen werden. Dieselben wandern (unter Kontraktion) von Wasserteilchen zu Wasserteilchen, bis sie auf entgegengesetzt elektrische Ionen treffen, dann findet eine Association statt, die sich sehr bald wieder in eine Dissociation unter Bildung von Ionenhydraten [1]) umwandelt u. s. f. Der Ionisationsgrad wird bestimmt durch das Verhältnis der Anzahl ClNa, KNO_3-Teilchen, welche in einem gegebenen Zeitmoment mit zwei und mit einem Wasserteilchen verbunden sind.

Es liegt mir daran, nochmals in wenigen Sätzen meinen Standpunkt zur modernen Lösungstheorie zu präcisieren.

1. Es ist kaum zu bezweifeln, dass die Theorie von van't Hoff-Arrhenius, trotz grosser Bedenken, die mit Recht gegen wichtige Punkte dieser Theorie erhoben werden, den gewaltigsten Fortschritt bedeutet, welchen in den letzten beiden Jahrzehnten die physikalische Chemie gemacht hat.

2. Die Bedenken richten sich gegen die Definition des osmotischen Druckes von seiten des Begründers der osmotischen Theorie. Der osmotische Druck ist zwar dem Gasdrucke gleich, hat aber sonst nichts mit dem Gasdrucke gemeinsam. Es ist in hohem Grade bedenklich, wenn die Analogie der Gas- und Lösungsgesetze zu sehr betont wird. Man kommt dadurch zu der Anschauung, dass das Lösungsmittel keine andere Aufgabe habe wie der leere Raum bei den Gasen. Den Anhängern der modernen Lösungstheorie kann der Vorwurf nicht erspart werden, dass sie die Wirkung des Lösungsmittels viel zu sehr vernachlässigt haben; allmählich beginnt man aber immer mehr einzusehen, dass man zu weit gegangen ist [2]). Dass Verbindungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem stattfinden, kann angesichts zahlreicher neuerer Arbeiten nicht mehr bezweifelt werden. Damit erfährt aber die Analogie des Gas- und Lösungszustandes eine wesentliche Einschränkung.

3. Die Auffassung des Dissociationsvorganges nach Arrhe-

---

[1]) Vergl. ähnliche Anschauungen bei van der Waals, Zeitschr. Physik. Chemie **8**, 188 u. 215, 1891. Ciamician ebenda **6**, 403, 1890. Werner, Zeitschr. Anorg. Chemie **3**, 267, 1892. Ref. Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 353, 1893. Ferner Euler, Zeitschr. Physik. Chem. **25**, 541 und Le Chatelier, Bull. soc. chim. 5. März 1898 p. 163.

[2]) Auch die Definition des Begriffes der Lösungstension halte ich aus analogen Gründen für bedenklich.

nius erfordert sicherlich eine Korrektur. Dass durch die Anziehung der Wasserteilchen ein gelöstes Chlornatriumteilchen einen Zerfall in Ionen erfahren kann, ist nicht wunderbar. Undenkbar aber ist die Annahme von Arrhenius, dass in verdünnten wässerigen Lösungen nur Dissociationen und keine Associationen erfolgen sollen.

Es sind im Gegenteil gemäss der älteren Annahme von Clausius ständige Dissociationen und Associationen anzunehmen, denn es lässt sich beweisen, dass selbst in 1 %iger NaCl-Lösung die Zahl der Zusammenstösse von Cl- und Na-Teilchen sich nach Millionen in der Sekunde beziffert (25_{504} u. 27_{109}). Bei der Grösse der elektrostatischen Ladungen, welche man annimmt, sollte man doch nicht an einer vorübergehenden Wiedervereinigung der Ionen zweifeln (vergl. beispielsweise die Diffusion).

Man kann die Annahme von Associationen durchaus mit den Thatsachen vereinen, sobald angenommen wird, dass der Ionisationsgrad einer Lösung abhängt nicht von dem Verhältnis der dissociierten und nicht dissociierten Molekeln, sondern von dem Verhältnis der mit zwei Wasserteilchen und mit einem Wasserteilchen verbundenen Molekeln und Ionen. Hiebei wird angenommen, im Gegensatz zu Arrhenius, dass in verdünntesten ClNa-Lösungen ein Teil der Molekeln associiert, ein Teil dissociiert ist, aber auf jedes Ion, ob associirt oder nicht, kommt eine Wassermolekel, während in konzentrierteren Lösungen auch labile Molekeln von der Form NaCl, H_2O bestehen. Mit dieser Hypothese kommt man weiter als mit der unveränderten Hypothese von Arrhenius (25).

11. Lichtbrechung und Volumen. Das Kernvolumen der Atome (18), (20) u. (21).

Wir haben bisher die Volumenbegriffe: Schwingungsvolumen der Atome und molekulares Covolumen kennen gelernt. Man unterscheidet aber noch eine dritte Volumengrösse, die ich mit dem Namen: Kernvolumen der Atome (wahres Atomvolumen nach Kopp) bezeichnet habe. Man versteht hierunter den von der Materie der Atome wirklich eingenommenen Raum.

Ein Mass dieses Kernvolumens ist nach den Theorieen von Clausius-Mosotti-Exner (18_{2733}) unter gewissen in grober Annäherung zutreffenden Voraussetzungen die Molekularrefraktion [1])

[1]) Vergl. auch die neuesten Anschauungen von H. A. Lorentz. Ref. Wied. Beibl. **23**, 49 u. Zeitschr. Physik. Chemie **28**, 381, 1899.

$\frac{m}{d}\frac{n^2-1}{n^2+2}$, wenn der Brechungsindex sich auf sehr lange Wellen bezieht. Trotz der gegen Cauchys Konstante A erhobenen Einwände ist es hier aber meines Erachtens richtiger, diese Konstante oder den optischen Brechungsindex für die Wasserstofflinie C den Berechnungen zu Grunde zu legen, als etwa die Dielektrizitätskonstante oder das Quadrat des elektrischen Brechungsindex, denn ich werde in besonderen Mitteilungen zeigen, dass die grossen Abweichungen von elektrischem und optischem Brechungsindex bei Wasser, Alkoholen etc. durch eine bestimmte Absorption bedingt werden, die den elektrischen Brechungsindex bei Hydroxylverbindungen etc. anormal vergrössert, aber mit der Grösse des Kernvolumens nichts zu thun hat.

Es liegt nun die Frage nahe, ob das Kernvolumen etwa mit dem Schwingungsvolumen identisch ist, oder ob es zu demselben in einer einfachen Beziehung steht.

Die folgende Zusammenstellung bildet einen Auszug aus der Tabelle 18[2734]. Es sind für eine Reihe C-, H-, O-haltiger Verbindungen für gleiche Temperaturen die Summen der in der Molekel enthaltenen Schwingungsvolumina $\Sigma n c$ dividiert durch die auf die Wasserstofflinie C bezogenen Molekularrefraktionen, d. i. annähernd die Summe der in der Molekel enthaltenen Kernräume. Es wurde gesetzt für den Schwingungsraum von C = 9,9 H = 3,1 O = 5,5, d. h. es wurde bei Berechnung von $\Sigma n c$ für Sauerstoff stets der maximale Schwingungsraum eingesetzt (vergl. p. 22). Die Ringdekremente (vergl. p. 26) wurden nicht berücksichtigt.

	$\frac{\Sigma n c}{\frac{m}{d}\frac{n^2-1}{n^2+2}}$		$\frac{\Sigma n c}{\frac{m}{d}\frac{n^2-1}{n^2+2}}$
Pentan	3,43	Amylvalerat	3,44
Hexan	3,46	Aceton	3,36
Dekan	3,46	Glycerin	3,40
Methylalkohol	3,40	Aethylcarbonat	3,43
Aethylalkohol	3,46	Essigsäureanhydrid . . .	3,36
Amylalkohol	3,46	Oenanthol	3,45
Essigsäure	3,34	Naphten $C_{10}H_{20}$	3,46
Isocapronsäure	3,44	Camphersäureäthyläther .	3,49

Die Uebereinstimmung dieser und zahlreicher anderer Werte wird noch besser, wenn wir für den maximalen Schwingungsraum des Sauerstoffatoms anstatt 5,5 den wahrscheinlich richtigeren Wert 6,5 (vergl. p. 22) einsetzen.

Der Mittelwert obiger Konstante berechnet sich aus 18_{2734} für die Wasserstofflinie C = 3,46, für die Natriumlinie D = 3,44 und für Cauchys Konstante A = 3,53.

Es ergibt sich somit der sehr angenähert giltige Satz: Die Summe der in einer Molekel enthaltenen Schwingungsvolumina der Atome ist gleich der Molekularrefraktion multiplizirt mit einer Konstanten, welche mit der Wellenlänge des Lichtes innerhalb sehr enger Grenzen variirt. Insofern wir die Molekularrefraktion als die Summe der Kernräume ansehen können, ist somit die Summe der aus Molekulargewicht und Dichte berechneten Schwingungsräume gleich der Summe der aus der Lichtbrechung berechneten Kernräume multipliziert mit einem Proportionalitätsfaktor, welcher sehr angenähert = 3,50 zu setzen ist.

Sehr beachtenswert ist aber, dass dieser Satz nur gilt, wenn man die maximalen Schwingungsräume der Atome einsetzt und die Ringdekremente bei der Berechnung von $\Sigma n c$ nicht in Abzug bringt.

Denken wir uns grobsinnlich das Kernvolumen als eine unelastische Kugel, um dieselbe herum eine elastische Hülle, so wird das Schwingungsvolumen als eine nach aussen elastische Kugel zu denken sein, welche bei der Annäherung anderer Atome (proportional zu der Grösse der Anziehung) sowie auch beim Ringschlusse eingedrückt, d. h. verkleinert wird. Der innere unelastische Kern, das Kernvolumen wird hiedurch nicht oder in nicht erheblichem Masse beeinflusst[1]). Das maximale Schwingungsvolumen entspricht somit dem durch die Nähe anderer Atome nicht verkleinerten Schwingungsvolumen (dem nicht eingedrückten elastischen Ball); diesem maximalen Schwingungsraum ist somit das Kernvolumen proportional.

Vorläufig haben wir allerdings nur das Recht, eine Proportionalität von Kern- und Schwingungsvolumen für C-, H-, O- und allenfalls auch N-haltige Verbindungen zu behaupten. Für halogenhaltige Verbindungen würde sich, wenn wir die Beziehung $\Sigma n c = 3{,}5 \frac{m}{d} \frac{n^2-1}{n^2+2}$ aufrecht erhalten wollen, ein so grosses maximales Schwingungsvolumen namentlich für Brom und Jod, berechnen, wie wir vorläufig auf Grund der wirklichen Volumina anzunehmen nicht berechtigt sind. Es ist daher eine angenäherte Proportionalität von Kern- und (maximalen)

---

[1]) Vergl. u. a. Hallwachs, Wied. Ann. 68, 45, 1899. Die Ionisation übt im allgemeinen keinen Einfluss aus auf die Grösse des Kernvolumens.

Schwingungsräumen vielleicht nur bei C-, H-, O- und wahrscheinlich auch N-haltigen Verbindungen vorhanden.

Die Gleichung $\Sigma nc = 3{,}44 \frac{m}{d} \frac{n^2-1}{n^2+2}$ gestattet uns aus der Dichte eines Stoffes den Brechungsindex für Natriumlicht mit einer Annäherung von $\pm$ 0,002 zu berechnen (18$_{2738}$).

Die Molekularrefraktion ist gleich der Summe der Atomrefraktionen, folglich müssen die aus der Lichtbrechung berechneten Atomrefraktionen (Atomkernräume) gleich sein dem 3,46. bezw. 3,44. Teil, der aus der Dichte berechneten Atomschwingungsräume, je nachdem die Werte der Lichtbrechung auf die Wasserstofflinie C oder die Natriumlinie D bezogen wurden.

Die folgende Tabelle enthält in der ersten Kolumne die durch 3,46 dividierten maximalen Schwingungsräume für C, H, O. O′ ist Hydroxylsauerstoff, O″ zweifach mit demselben Kohlenstoffatom verbundener Sauerstoff, O^2 ein Sauerstoffatom, welches mit zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen verbunden ist. ⊨ bezeichnet das Inkrement für eine Aethylenverbindung, ⊫ für eine Acetylenverbindung. Kol. 2 und 3 enthalten die von Landolt und Brühl aus der Lichtbrechung für die C-Linie berechneten Atomrefraktionen; über die Werte Kol. 4 siehe weiter unten.

	Traube I	Landolt II	Brühl III	Brühl-Traube IV
C	2,86	2,48	2,365	2,68
H	0,90	1,04	1,103	0,98
O′	1,59	1,58	1,506	1,51
O″	1,59	2,34	2,328	1,96
O^2	1,59	—	1,655	1,57
⊨	—	—	1,836	1,49
⊫	—	—	2,22	1,82

Die Werte für die Natriumlinie vergl. (20$_{42}$).

Man erkennt, dass die aus der Lichtbrechung von Landolt und Brühl berechneten Atomrefraktionen nicht besonders gut mit dem aus den Atomschwingungsräumen von mir berechneten Atomrefraktionen übereinstimmen.

Ich habe aber gezeigt (20$_{39}$), dass Landolt wie Brühl bei der Berechnung der Atomrefraktionen einen wichtigen Faktor übersehen haben: den Einfluss der Association. So hat Brühl namentlich bei Berechnung des Refraktionswertes der CH_2-Gruppe die sich in Bezug auf die verschiedensten physikalischen Eigenschaften einschliesslich

der Refraktion anormal verhaltenden ersten Glieder homologer Reihen mitberücksichtigt, obwohl hier offenbar die Association und vielleicht auch sonstige störende Einflüsse in Betracht kommen. Meine Ausführungen 2039 und insbesondere die Refraktionswerte wässeriger Lösungen der Fettsäuren l. c. p. 41 zeigen, dass bei Berücksichtigung der Association etc. sich für die Refraktion von CH_2 anstatt des Brühlschen Wertes 4,570 ein Wert = 4,64 berechnet.

Nimmt man diesen Wert an, so erhält man die in Kol. 4 unter Brühl-Traube berechneten Atomrefraktionen, welche, wie man sieht, den aus den Schwingungsräumen sub I berechneten Atomrefraktionen der Theorie gemäss schon erheblich näher liegen. Ich zweifle nicht, dass die Uebereinstimmung eine noch vollkommenere wird, wenn man mit Hilfe des Differentialrefraktors[1]) die Refraktionskonstante in grösserem Massstabe aus wässerigen Lösungen ableitet. Es würde hier eine überaus dankbare Aufgabe vorliegen.

'Dass in der That die Werte der Kol. 4 grösseres Vertrauen verdienen als die Werte von Landolt und Brühl, habe ich am Stickstoffgebiete (2143) nachgewiesen. Die grosse Veränderlichkeit der Atomrefraktion des Stickstoffs, welche Brühl annimmt, ist an sich sehr unwahrscheinlich. Legt man die Atomrefraktionen (Kol. 4) den Berechnungen zu Grunde, so ist, wie ich dies l. c. gezeigt habe, die Veränderlichkeit zwar noch vorhanden, aber weitaus geringer. Die Refraktionswerte gruppieren sich anscheinend um zwei Mittelwerte 2,63 und 3,75 für die Wasserstofflinie C. Ob dieser Unterschied mit der verschiedenen Wertigkeit des Stickstoffatoms zusammenhängt, müssen weitere Untersuchungen ergeben[2]).

Herr Brühl[3]) hat die Berechtigung meiner Korrektionen, sowie den Einfluss der Association auf die Lichtbrechung bestritten, aber wie die folgenden Ausführungen zeigen, gewiss mit Unrecht.

Es ist

$$\frac{m}{d}\,\frac{n^2-1}{n^2+2} = (\Sigma nc + \Phi)\,\frac{n^2-1}{n^2+2},$$

---

[1]) Hallwachs, Wied. Ann. **68**, 1, 1899.

[2]) Einige Schlüsse in der Abh. 21 sind zu weitgehend, so meine Bedenken gegen die Hantzsch-Wernersche Theorie. Aus der immerhin noch vorhandenen Veränderlichkeit der beiden Atomrefraktionswerte des Stickstoffs darf man nicht auf eine ebenso grosse Veränderlichkeit der (beiden ?) Atomkernräume schliessen, vergl. hiezu die Ausführungen auf folgender Seite.

[3]) Brühl, Zeitschr. Physik. Chemie **25**, 588 u. 591.

d. h. in dem Ausdrucke für die Molekularrefraktion sind die Schwingungsräume der Atome, das molekulare Covolumen und die Grösse $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$ enthalten, welche in roher Annäherung den Bruchteil der Raumeinheit angibt, der von Materie erfüllt ist.

1. Der Schwingungsraum eines Atoms ist nun zunächst eine sehr variable Grösse (vergl. p. 22). Diese ganze Veränderlichkeit der Schwingungsräume wird sich daher in den Werten der Molekularrefraktion und Atomrefraktionen wiederspiegeln, ohne dass deshalb der Atomkernraum variabel zu sein braucht.

Wenn beispielsweise von zwei isomeren Aminen die Molekularrefraktion des tertiären grösser ist als des sekundären und von diesem wiederum grösser als der primären, so folgt hieraus noch nicht, wie Herr Brühl annimmt, dass die Atomrefraktion des Stickstoffatoms wächst von primären zu sekundären zu tertiären Aminen, sondern es hängt diese Thatsache wahrscheinlich nur zusammen mit der Veränderlichkeit der Σnc. Aehnliches gilt für die Isomerie von Propionsäure und Methylacetat etc. etc.

2. Das molekulare Covolumen Φ ist in hohem Grade von der Association abhängig.

Wenn beispielsweise Nitropropan eine kleinere Molekularrefraktion hat wie Propylnitrit, so folgt hieraus nicht, wie Brühl annimmt, eine Verschiedenheit der Atomrefraktionen des Stickstoffs, sondern in erster Linie eine Verschiedenheit der molekularen Covolumina infolge ungleicher Association. Dasselbe gilt für Isomere wie Propylaldehyd und Aceton, Aethylenchlorid und Aethylidenchlorid, Butylalkohol und Aethyläther, wenngleich auch die Ungleichheit der Schwingungsräume mit in Betracht kommt.

Wenn zwei isomere Stoffe ungleiche Molekularrefraktionen haben, so braucht der Grund nicht in einer Verschiedenheit der Atomrefraktionen zu liegen, sondern es kann auch ein verschiedenes grosses Covolumen, d. h. ein verschiedener Grad der Association die Ursache dieser Abweichungen sein.

3. Im Einklang mit der Bedeutung der Grösse $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$ wird diese Grösse bei isomeren Verbindungen dann verkleinert, wenn die Schwingungsräume oder das molekulare Covolumen vergrössert werden. Es können sich somit die entgegengesetzten Einflüsse ganz oder teilweise

aufheben, und es wird daher keineswegs immer die Association einen Einfluss auf die Refraktionskonstante ausüben.

Im allgemeinen ist aber die Veränderlichkeit der Atomrefraktionen (Atomkernräume) von N, O etc. nur eine scheinbare, und aus der Veränderlichkeit der Schwingungsräume sowie des molekularen Covolumens zu erklären[1]).

Diese Ausführungen widerlegen nicht nur die von Herrn Brühl gegen meine Arbeiten erhobenen Einwände, sondern sie verdienen, wie mir scheint, besondere Beachtung hinsichtlich der Interpretation der Ergebnisse auf dem Lichtbrechungsgebiete. Sehr viele der bisherigen Schlüsse erweisen sich hienach als Fehlschlüsse. Um die Erscheinungen auf dem Lichtbrechungsgebiete richtig zu deuten, ist zunächst ein eingehendes Studium der einfacheren Konstante $\frac{m}{d}$ erforderlich[2]).

12. Das Gesetz von Boyle und Gay-Lussac, ausgedehnt auf homogene Flüssigkeiten und feste Stoffe. Erweiterung der Theorie von van der Waals (15 u. 22).

a) Die Schwingungsvolumina der Atome, und die Grösse b von van der Waals.

Van der Waals hat zuerst die Giltigkeit der Gasgesetze für die Flüssigkeiten nachgewiesen, indem er die Gasgesetze auf die Form brachte:

$$(p + K)(v - b) = \left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

und zeigte, dass man die Konstanten a und b dieser Gleichung sowohl aus dem Verhalten stark komprimierter Gase, wie aus den kritischen Konstanten der Flüssigkeiten in ziemlich guter Uebereinstimmung berechnen konnte.

---

[1]) Dies gilt auch dann, wenn bei isomeren Verbindungen die Werte $\frac{n^2 - 2}{n^2 + 1}$ verschieden sind. Wären in verschiedenen Stoffen die Atomschwingungsräume nicht verschieden, und wäre die Association nicht vorhanden, so wäre vielleicht für alle Stoffe die Grösse n sowie $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$, d. h. der Bruchteil der Raumeinheit, welcher von Materie erfüllt ist, gleich gross.

[2]) Es ist sehr bedauerlich, dass Hr. Brühl in seinen neueren Arbeiten vielfach die Dichten nicht angegeben hat.

Es war mir nun möglich, diese Theorie insofern weiter zu entwickeln, als es mir gelungen ist, die bisher schwer zugänglichen Konstanten a, b und K ganz allgemein in einfachster Weise aus der Dichte und Lichtbrechung der Flüssigkeiten zu berechnen.

Nach van der Waals ist b bei den Gasen das 4fache des atomaren Kernvolumens, aber nur bis zu einer gewissen Verdichtungsgrenze der Materie; alsdann nimmt der Faktor 4 ab, und zwar, wie mir Herr van der Waals brieflich mitteilte, innerhalb der Grenzen 4 bis 3.

Im vorigen Kapitel ist nun von mir festgestellt worden, dass die Summe der Atomschwingungsräume der Flüssigkeiten bei gewöhnlicher Temperatur im allgemeinen = 3,5 mal der Summe der Atomkernräume ist.

Daraus ist zu schliessen, dass die Grösse b gleich ist der Summe der Schwingungsräume, und dass die Abnahme von b von der kritischen Temperatur bis zu 0° gegeben ist durch das Verhältnis 4 : 3,5 = 8 : 7.

Da die Grösse b auf die Raumeinheit eines Gases bei 0° und 76 cm bezogen wird, so erhalten wir:

$$b_0 = \frac{8}{7} \Sigma n c_{/22380}.$$

Hieraus erhält man b_ϑ, d. h. die Grösse b bei der kritischen Temperatur, indem man die Werte Σnc auf die kritische Temperatur reduziert (vergl. 22382). b_ϑ würde nach van der Waals gleich sein $\varphi/3$, d. h. dem 3. Teil des kritischen Volumens.

Die folgende Tabelle (vergl. 22384) enthält eine Anzahl der experimentell bestimmten Werte $10^4 \varphi/3$, sowie die Werte $10^4 \frac{8}{7} \Sigma n c_\vartheta/22380$.

	$10^4 \varphi/3$	$\frac{8}{7} 10^4 \frac{\Sigma n c \vartheta}{22380}$
Wasser	6,2	5,6
Aethylalkohol . .	23,8	23,5
Propylalkohol . .	32,3	33,0
Essigsäure . . .	22,0	23,1
Methylacetat . . .	32,0	33,9
Aethylacetat . . .	40,7	43,4
Aethyläther . . .	43,4	42,9
Aethylenchlorid .	32,7	34,5
Benzol	32,7	36,7
Fluorbenzol . . .	34,9	38,5

In Anbetracht der Unsicherheit mancher Temperaturkorrektionen, sowie der Veränderlichkeit der Atomschwingungsräume können wir mit obiger Uebereinstimmung zufrieden sein.

Die Relation $\varphi/_3 = \frac{8}{7} \frac{\Sigma n c_\vartheta}{22380}$ kann uns von grossem Nutzen sein nicht nur zur Berechnung von φ und b, sondern von allem auch von Σnc und damit auch von Φ.

Nach van der Waals ist $b = \varphi/_3$ [1]), und ferner $b = \frac{273 + \vartheta}{8.273\pi}$

Letztere Werte erweisen sich aber um 1,45mal grösser als die Werte $\varphi/_3$. Im Einklang mit Clausius und Young [2]) habe ich nun festgestellt, dass hier ein kleiner Fehler in der Theorie von van der Waals vorliegt. Es ist in dem Ausdrucke $b = \varphi/_3$ eine $\sqrt{2}$ vergessen, und die Gleichung muss lauten $b = \frac{\varphi}{3}\sqrt{2}$. Wie meine Tabelle 22_{384} zeigt, stimmen die Werte $b_\vartheta = 10^4\ 8\sqrt{2}\ \Sigma n c_\vartheta/(7.22380)$ sowie $10^4\sqrt{2}\ \varphi/_3$ befriedigend überein mit den Werten $10^4\ (273+\vartheta)/(8.273\pi)$.

Nach Feststellung der Identität der Grössen b und Σnc für den flüssigen Zustand, können wir in der van der Waalsschen Gleichung setzen $v - b = \Phi$, d. h. das molekulare Covolumen, und wenn wir die unter gewöhnlichen Umständen relativ kleine Grösse p vernachlässigen, so nimmt der Satz von Boyle-Gay-Lussac für homogene Flüssigkeiten die Form an:

$$K\Phi = RT.$$

Das Produkt aus Binnendruck und molekularem Covolumen ist gleich der Gaskonstante multipliziert mit der absoluten Temperatur.

b) Berechnung des Cohäsionsdruckes (Molekulardruckes, Binnendruckes).

Das molekulare Covolumen Φ ist, wie von mir gezeigt wurde (p. 32), bei gleicher Temperatur für nicht associierte Flüssigkeiten konstant, oder annähernd konstant, demnach ist auch der Binnendruck K für die normalen Flüssigkeiten konstant oder annähernd konstant.

Das molekulare Covolumen eines Gases ist bei 0^0 und 76 cm annähernd = 22380 cc, dasjenige einer normalen Flüssigkeit = 24,5 cc,

---

[1]) In 22_{381} findet sich ein Druckfehler: Es muss heissen anstatt $b = 3\varphi$ $b = \varphi/_3$.

[2]) Young, Trans. Chem. Soc. p. 452, 1897. Young ist hier zu dem gleichen Ergebnis gelangt, wie ich.

folglich ist der Molekulardruck einer normalen Flüssigkeit bei $0^0 = {}^{22380}/_{24,5}$ d. h. etwa = 910 Atm.

Bei associierten Flüssigkeiten steigt der Druck von 910 bis 2330 Atm. bei Wasser.

Ausser einigen älteren Bestimmungen des Binnendrucks von Seiten van der Waals, Stefans und Nernsts (vergl. 22387) liegen einige neuere Bestimmungen vor von Barmwater[1]).

Derselbe berechnet die folgenden Werte K.

	K Atm.	
	Barmwater	Traube
Wasser	3708	2330
Ameisensäure . .	1791	1490
Glycerin	923	1580
Methylformiat . .	1142	1000
Aethylformiat . .	1851	1000
Propylformiat . .	693	990
Benzol	780	990

Eine Uebereinstimmung der Werte findet nicht statt, aber man erkennt in beiden Reihen den Einfluss der Association.

Dass die von mir berechneten Werte annähernd richtig sein müssen, habe ich auf zwei Wegen bewiesen:

1. Die nach der Gleichung $K = \frac{a}{v^2}$ berechneten Werte a müssen gleich sein den nach van der Waals Gleichung $a = 27\pi b^2$ berechneten Werten a.

Die folgende Tabelle[2]) (22384) zeigt, dass die Uebereinstimmung befriedigend ist.

	$10^3 a_0$	$10^3 27\pi b_0^2$
Wasser	2,5	4,1
Aethylalkohol . . .	17,8	19,6
Propylalkohol . . .	30,9	30,0
Aceton	27,8	27,6
Essigsäure	15,6	15,0
Aethyläther	39,4	36,8
Aethylenchlorid . . .	29,8	30,5
Aethylidenchlorid . .	25,8	28,8
Benzol	32,6	30,3

2. Wenn wir eine Flüssigkeit komprimieren, so wird, wie die Gleichung $(p + K)\Phi = RT$ lehrt, das mol. Covolumen auf die Hälfte

---

[1]) Barmwater, Zeitschr. Physik. Chemie **28**, 124, 1899.

[2]) Die l. c. enthaltenen Werte $a = Kv^2$ für die Säureester sind offenbar zu gross, weil bei Berechnung des molekularen Covolumens auf die Variabilität der Schwingungsvolumina keine Rücksicht genommen wurde.

zusammengedrückt werden, wenn $p = K$ ist. Beziehen wir den Kompressionskoëffizienten der Flüssigkeiten auf das Molekularvolumen (Molekularkompression), so lässt sich die Aenderung des molekularen Covolumens bei Aenderungen des äusseren Druckes berechnen.

In der folgenden Tabelle[1]) finden sich nach den Messungen von Bartoli und Stracciati[2]) unter V_m die Molekularvolumina der normalen Kohlenwasserstoffe bei 23°, unter CH_2 der daraus berechnete Schwingungsraum der CH_2-Gruppe, unter Φ das mit Hilfe des Wertes $CH_2 = 15{,}24$ und $H_2 = 5{,}90$ berechnete molekulare Covolumen[3]), unter β_{23} findet sich der Kompressionskoëffizient. $V_m\beta$ ist die Molekularkompression, d. h. die Volumenänderung des Molekularvolumens bei einer Druckerhöhung von 1 Atm.

	V_m	CH_2	Φ	β_{23}	$V_m\beta$	δ	$\Phi\beta$	K in Atm.
C_6H_{14}	129,1	12,7	31,8	0,0001592	0,0206	0,0016	0,0192	821
C_7H_{16}	141,8	16,4	29,2	0,0001341	0,0190	0,0002	0,0174	839
C_8H_{18}	158,2	15,4	30,4	0,0001214	0,0192	0,0003	0,0173	878
C_9H_{20}	173,6	16,2	30,5	0,0001125	0,0195	0,0005	0,0174	877
$C_{10}H_{22}$	189,8	15,6	31,5	0,0001054	0,0200	0,0000	0,0177	889
$C_{11}H_{24}$	205,4	13,0	31,9	0,0000974	0,0200	0,0000	0,0175	911
$C_{12}H_{26}$	208,4	17,3	29,6	0,0000917	0,0200	0,0006	0,0173	856
$C_{13}H_{28}$	235,7	14,2	31,7	0,0000874	0,0206	0,0003	0,0176	900
$C_{14}H_{30}$	249,9	14,2	30,6	0,0000827	0,0209	0,0001	0,0177	870
$C_{15}H_{32}$	264,1	14,9	29,6	0,0000787	0,0208	0,0002	0,0174	851
$C_{16}H_{34}$	279,0	15,24	29,3	0,0000754	0,0210	0,00022	0,0174	842
			30,4					871

Bei Berechnung der Mittelwerte wurde der Kohlenwasserstoff C_6H_{14} nicht berücksichtigt.

Die Molekularkompression $V_m\beta$ erstreckt sich zum Teil auf die Schwingungsräume, zum Teil auf das molekulare Covolumen. Unter δ findet sich die Volumänderung des CH_2-Volumens für 1 Atm. Subtrahiert man $n(CH_2 + H_2)\delta$ von $V_m\beta$, so erhält man die Werte $\Phi\beta$, d. s. die Aenderungen des molekularen Covolumens bei 1 Atm. Druckerhöhung. Man erkennt, dass abgesehen von dem Hexan diese Werte gleich

[1]) Dies Kapitel ist etwas ausführlicher gehalten, weil bisher hierüber von mir nur kurze Andeutungen veröffentlicht wurden.

[2]) Bartoli und Stracciati, Rend. Akad. Linc. **281**, 30, 1884 und Rend. Ist. Lomb. di scient. e lett. (II) **28**, 10, 1895.

[3]) Es muss auffallen, dass hier im Gegensatz zu den Messungen von Kraft u. a. das Schwingungsvolumen der CH_2-Gruppe sich zu klein und infolgedessen das molekulare Covolumen zu gross ergibt. Offenbar sind die Kohlenwasserstoffe von Bartoli und Stracciati nicht genügend gereinigt (vergl. die Siedepunkte l. c.). Da aber die Bestimmung von V_m und β sich auf dieselben Produkte bezieht, so wird der relative Wert der Zahlen nicht beeinträchtigt.

gross sind. Um den Druck zu berechnen, welcher nötig ist, damit das molekulare Covolumen auf die Hälfte seines Wertes zusammengedrückt wird, hat man $\frac{1}{2}\Phi$ durch $\Phi\beta$ zu dividieren. Man erhält dann die Werte K, annähernd gleich gross für die verschiedenen Kohlenwasserstoffe im Mittel = 871 Atm., während wir auf p. 63 910 Atm. berechneten.

Aehnliche Zahlen ergeben sich für die höheren Glieder der Fettsäureester, der Aethyläther etc., während für associierte Stoffe, wie Aceton, Alkohole, Essigsäure und Wasser, sich im Einklange mit p. 63 aus den Kompressionskoëffizienten wesentlich höhere Binnendrucke K berechnen.

Es wäre sehr wünschenswert, dass das bisher nur unzulänglich bearbeitete Kompressionsgebiet der Flüssigkeiten in ähnlicher Weise wie oben für die Kohlenwasserstoffe weiter bearbeitet würde.

c) Berechnung der kritischen Grössen π, φ und ϑ sowie der Verdampfungswärme aus der Dichte der Flüssigkeiten.

Die bisher schwer zugänglichen Konstanten a und b können nach vorhergehenden Mitteilungen nunmehr in einfachster Weise annähernd aus der Dichte der Flüssigkeiten berechnet werden. Nach van der Waals (bezw. Clausius) gelten nun aber die Gleichungen:

$$b = \frac{\varphi}{3}\sqrt{2} = \frac{273 + \vartheta}{\delta \,.\, 273\,\pi} \text{ und } a = 27\,\pi\,b^2,$$

folglich können wir, wenn auch nur in roher Weise, aus der Flüssigkeitsdichte die kritischen Grössen π, ϑ und δ berechnen.

Es ist beispielsweise (22389)

	π beob.	ber.
Aceton	56,1	53,6
Aethyläther . .	36,1	39,4
Aethylalkohol .	64,2	59,5
Essigsäure . .	57,1	53,8
Aethylacetat . .	41,0	40,1
Zinnchlorid . .	37,0	33,2

Es ist ferner nach Guldberg und van der Waals (abgesehen von einigen stark associierten Flüssigkeiten)

$$m\rho = 14(273 + \vartheta),$$

wenn $m\rho$ die molekulare Verdampfungswärme bezeichnet. Führen wir für ϑ die Konstanten a und b ein, so erhält man

$$m\rho = 1132{,}4\,\frac{a}{b}.$$

Die molekulare Verdampfungswärme ist der molekularen Anziehung (Kohäsion) direkt, dem Schwingungsvolumen umgekehrt proportional.

Wir finden 22_{390}, wenn wir a und b aus der Dichte berechnen, in roher Annäherung:

	ρ beob.	ber.
Aethyläther . . .	90,2	99,0
Essigsäure . . .	84,9	89,6
Aethylacetat . .	83,1	85,8
Aethylidenchlorid .	67,0	61,3
Benzol	93,1	91,0
Zinnchlorid . . .	30,5	28,9

d) Einfluss der Temperatur auf das molekulare Covolumen. Das Temperaturgesetz von Gay-Lussac (15).

Die folgende Tabelle ist aus 15_{3297}.

Normale Kohlenwasserstoffe:

	V_{m0}	CH_2	Φ_0	V_{m100}	CH_2	Φ_{100}	$\Phi_{100}-\Phi_0$	$\frac{1}{\Phi_0}$	$\frac{\Phi_{1000}-\Phi_0}{100}$
C_4H_{10}	96,5	$2\times 15,35$	26,5	—	—	—	—		—
C_6H_{14}	127,0	15,3	25,3	—	—	—	—		—
C_7H_{16}	142,5	15,8	24,6	163,0	16,3	36,5	11,9		0,0048
C_8H_{18}	158,3	16,0	24,4	179,3	16,2	35,7	11,3		0,0046
C_9H_{20}	174,3	15,9	24,5	195,5	16,5	34,8	10,3		0,0042
$C_{10}H_{22}$	190,2	15,8	24,4	212,0	16,7	33,7	9,7		0,0040
$C_{11}H_{24}$	206,0	15,6	24,2	228,7	16,4	32,3	9,5		0,0039
$C_{12}H_{26}$	221,6	16,5	23,9	245,1	17,2	33,0	9,0		0,0038
$C_{13}H_{28}$	238,1	15,7	24,4	262,3	16,8	32,7	8,6		0,0036
$C_{14}H_{30}$	253,8	16,4	24,1	279,1	17,6	33,1	8,6		0,0036
$C_{15}H_{32}$	270,2	16,0	24,6	296,7	17,0	33,0	8,5		0,0035
$C_{16}H_{34}$	286,2	—	24,6	313,7	17,9	33,8	8,4		0,0034
$C_{17}H_{36}$	—	—	—	331,6	17,3	34,0	—		—
$C_{18}H_{38}$	—	—	—	348,9	17,4	34,2	—		—
$C_{19}H_{40}$	—	—	—	366,3	17,1	34,2	—		—
$C_{20}H_{42}$	—	—	—	383,4	17,0	34,1	—		—
$C_{21}H_{44}$	—	—	—	400,4	17,7	34,6	—		—
$C_{22}H_{46}$	—	—	—	418,1	16,9	34,4	—		—
$C_{23}H_{48}$	—	—	—	435,0	17,3	34,6	—		—
$C_{24}H_{50}$	—	—	—	452,3	$3\times 17,3$	35,1	—		—
$C_{27}H_{56}$	—	—	—	504,2	$4\times 17,15$	35,2	—		—
$C_{31}H_{64}$	—	—	—	572,8	$4\times 17,45$	36,4	—		—
$C_{35}H_{72}$	—		—	642,6					
		15,97			17,13				

V_m und Φ bezeichnen Molekularvolumen und molekulares Covolumen bei 0 und 100°. Die Werte Φ sind berechnet aus den

Werten V_m mit Hilfe der Mittelwerte der Schwingungsräume (CH_2 für $0^0 = 15{,}97$, für $100^0 = 17{,}13$; $H_2 = 6{,}1$ bezw. 6,6). In der letzten Kolumne findet sich der Ausdehnungskoëffizient des molekularen Covolumens.

Man erkennt, dass derselbe für die höheren Glieder der Kohlenwasserstoffreihe sehr angenähert = 0,00366 ist, und es würde somit das molekulare Covolumen für eine beliebige Temperatur

$$t = 24{,}5\ (1 + 0{,}00366\ t).$$

Annähernd denselben Wert des Ausdehnungskoëffizienten berechnen wir für die Reihe der Fettsäureester, der Ester der Oxalsäure und Bernsteinsäure (15 3297–3298), während für die associierten Fettsäuren und Alkohole sich kleinere Werte des Ausdehnungskoëffizienten im Mittel = 0,0025 berechnen.

Wenn das molekulare Covolumen normaler Flüssigkeiten sich der absoluten Temperatur proportional ausdehnt, so würde aus der Gleichung $K\Phi = RT$ folgen, dass der innere Druck sich mit der Temperatur nicht ändert. Die aus den Kompressionskoëffizienten bei verschiedenen Temperaturen berechneten Werte K machen es jedoch wahrscheinlich, dass K mit wachsender Temperatur abnimmt. Aus diesem und anderen Gründen scheint es mir, dass im allgemeinen die Werte des Ausdehnungskoëffizienten des molekularen Covolumens grösser sein werden als 0,00366, und dass dieser oben für die Kohlenwasserstoffe etc. berechnete Wert nur deshalb sich ergab, weil sehr wahrscheinlich das Schwingungsvolumen von CH_2 bei $100^0 = 17{,}13$ cc um etwa 0,2 cc zu gross angenommen wurde. Wie dem aber auch sein möge, so ist es jedenfalls von hohem Interesse, dass der Ausdehnungskoëffizient des molekularen Covolumens der Flüssigkeiten nur wenig verschieden ist von demjenigen der Gase, und es ist danach kaum ein Zweifel vorhanden, dass das Produkt $K\Phi$ gleich der Gaskonstante multipliziert mit der absoluten Temperatur ist. Der absolute Nullpunkt behält somit auch für die Flüssigkeiten seine Bedeutung.

Bemerkenswert ist es, dass auch aus einzelnen Bestimmungen von spezifischen Gewichten verschiedener Flüssigkeiten bei niederen Temperaturen sich annähernd der Ausdehnungskoëffizient der Gase berechnet.

Nach F. Kohlrausch[1]) ist der mittlere Ausdehnungskoëffizient

---

[1]) F. Kohlrausch, Wied. Ann. **60**, 5, 1897. Vergl. auch die Dichten von flüssigem Methan und Aethylen, Chem. Centralbl. **2**, 259, 1898 u. Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 49, 1899.

für Amylen zwischen 0 und -180^0 C. = 0,00090, bezogen auf das Volumen bei $0^0 = 1$. Danach ist die molekulare Ausdehnung des Amylens bei $0^0 = 103{,}7 \times 0{,}00090 = 0{,}09333$, und da das molekulare Covolumen = 23,7 cc bei 0^0 ist, so ist die Ausdehnung der Einheit des molekularen Covolumens pro 1^0 ein wenig kleiner als 0,0039.

e) Ausdehnung der Gasgesetze auf feste Stoffe.

Auf p. 44 u. f. haben wir gesehen, dass der Begriff des molekularen Covolumens auch für feste Stoffe seine Bedeutung erhält. Es ist daher in hohem Grade wahrscheinlich, dass die Gleichung $K\Phi = RT$ auch für den festen Aggregatzustand giltig ist. Da die Werte Φ in festem Zustande meist halb so gross sind als für die Flüssigkeiten, so werden die Grössen K etwa doppelt so gross. Der Beweis, dass $K\Phi$ der absoluten Temperatur proportional ist, muss noch geführt werden[1]).

13. Zur Kinetik der Flüssigkeiten (23).

Die Gleichung $K\Phi = RT$ gilt für Flüssigkeiten; in der Sprache der Kinetik können wir dieselbe schreiben

$$K\Phi = RT = \frac{1}{3} n m G^2.$$

Hieraus folgt unmittelbar, dass die Geschwindigkeit der Flüssigkeitsmolekeln bei derselben Temperatur gleich ist der Geschwindigkeit der Molekeln im Gaszustande.

Die Weglänge L einer flüssigen Molekel kann offenbar in roher Annäherung proportional gesetzt werden der Differenz der Radien des würfelförmig gedachten Molekularvolumens und der Summe der Atomschwingungsräume, folglich

$$L = \sqrt[3]{V_m} - \sqrt[3]{\Sigma n c.}$$

In der Tabelle 23_{392} habe ich gezeigt, dass die so berechneten Weglängen den auf ganz anderem Wege für die Gase berechneten Weglängen parallel gehen und anscheinend auch proportional sind. Die erhebliche Abweichung im Proportionalitätsfaktor für Wasserstoff ist, wie ich mittlerweile feststellen konnte, darauf zurückzuführen, dass das hypothetische Molekularvolumen für flüssigen Wasserstoff bei 0^0 viel grösser sein muss als 30,7, denn dasselbe ist

[1]) Nach Slotte Finska, Vet.-Soc. Förhdl. 1896. Ref. Wied. Beibl. 21, 119, 1897 wäre es zweifelhaft, dass R für Gase und feste Stoffe denselben Wert hätte.

beim gewöhnlichen Siedepunkte des Wasserstoffes nach Dewars Bestimmung = 28,6. Im absoluten Masse sind die Weglängen der Flüssigkeiten etwa tausendmal kleiner als diejenigen der Gase.

Die von mir berechneten Weglängen stimmen der Grössenordnung nach gut überein mit den von Rieke aus der Diffusionsgeschwindigkeit gelöster Stoffe abgeleiteten Weglängen.

So ist nach Rieke[1]) die mittlere Weglänge des gelösten Rohrzuckers = $0{,}77 \times 10^{-8\,mm}$; nach meinen Bestimmungen = $1{,}10 \times 10^{-8\,mm}$; für gelösten Mannit findet Rieke $0{,}68 \times 10^{-8\,mm}$, ich dagegen $1{,}58 \times 10^{-8\,mm}$ und für gelösten Harnstoff ist nach Rieke $L = 0{,}68 \times 10^{-8\,mm}$, nach mir $L = 3{,}4 \times 10^{-8\,mm}$.

Dividiert man die Geschwindigkeiten durch die Weglängen, so erhält man die Schwingungszahlen der flüssigen Molekeln pro Sekunde. Es sind dies Zahlen von der Grössenordnung 10^{13} bis 10^{14}. Gewiss ist es eine Thatsache von hohem Interesse, dass die Schwingungszahlen der Molekeln von Flüssigkeiten der Grössenordnung nach übereinstimmen mit der Schwingungszahl der Aetherwellen im Ultrarot und im sichtbaren Teile des Spektrums[2]).

Nach van der Waals (23) ist der Quotient $^{H}/_{K}$ (H die Kapillaritätskonstante, K der Binnendruck) gleich der Wirkungssphäre. Ich berechne danach für Aethyläther $^{H}/_{K} = 0{,}000\,000\,43$ mm. Der Durchmesser des Molekularvolumens ist nach den von mir modifizierten Rechnungen von van der Waals = 0,000 000 38 mm. Es ist daher, wie schon van der Waals hervorgehoben hat, die Wirkungssphäre gleich dem Abstande der Zentra zweier benachbarten Molekeln beim Stoss. Hienach übt eine bestimmte, etwa gelöste Molekel in einem bestimmten Zeitmoment eine Anziehung aus nur auf die derselben in jenem Zeitmoment am nächsten befindliche Molekel etwa des Lösungsmittels. Hiemit stehen die Anschauungen von Poynting und mir (vergl. S. 52) über die Bildung labiler Monohydrate in vortrefflichem Einklang.

Zu wiederholten Malen habe ich darauf hingewiesen, dass die von mir aufgefundenen Volumbeziehungen, insbesondere die Aufstellung des Begriffes: „molekulares Covolumen“ für eine erfolgreiche Entwicke-

---

[1]) Rieke, Zeitschr. Physik. Chem. **6**, 567, 1890, auch Nernst, Theor. Chem. p. 209, 1893 und G. Meyer, Wied. Ann. **61**, 233, 1897.

[2]) Vergl. auch Slotte l. c. und Fitzgerald, Helmholtz, Mémorial Lecture, Journ. Chem. Soc. **69**, 825, 1896.

lung der Kinetik der Flüssigkeiten von geradezu entscheidender Bedeutung sind. Es ist mir ganz unzweifelhaft, dass sich für die Reibung, Diffusion, für die Ueberführung der Ionen Ausdrücke werden entwickeln lassen, in denen die Covolumina in erster Linie vorkommen. Ein Versuch, für die Kinetik der Flüssigkeiten das molekulare Covolumen zu verwerten, ist vor kurzem von Dieterici[1]) unternommen worden. Ich selbst beabsichtige auch, mich zunächst mit der Reibungskonstante zu beschäftigen, und ich zweifle nicht, dass die demnächstige Weiterentwickelung der Kinetik der Flüssigkeiten die vielgeschmähte Kinetik wieder zu Ehren bringen wird.

14. Das atomare Covolumen. Weitere Ausdehnung der Gasgesetze von Molekel zu Atom, Volumen und Affinität.

Für den Raum: Schwingungsvolumen — Kernvolumen, das ist die Aetherhülle des Atoms, empfiehlt es sich einen besonderen Ausdruck zu wählen. Wir nennen diese Hülle, welche meist 2,5 bis 3mal so gross als das Atom selbst ist, das atomare Covolumen. Bezeichnen wir dasselbe mit Φ' und das Kernvolumen mit γ, so wird das Molekularvolumen $V_m = \frac{m}{d} = \Sigma n\gamma + \Sigma n\Phi' + \Phi$.

Dieses atomare Covolumen ist für ein bestimmtes Atom eine in erster Linie additive Eigenschaft. Der Raum von Kalium ist anscheinend nur wenig verschieden in KNO_3, KCl, KBr etc., aber je nach der Natur der Atome ist das atomare Covolumen auch mehr oder weniger konstitutiven Einflüssen unterworfen. Es gilt alles das für das atomare Covolumen, was S. 21 über das Schwingungsvolumen ausgesagt wurde.

Insbesondere gilt der S. 22 gefolgerte Satz über die Beziehungen von Schwingungsvolumen und Affinität.

Das atomare Covolumen eines Atoms wird durch die Nähe anderer Atome um so mehr verkleinert, je grösser die gegenseitige Anziehung der Atome ist.

Die Vermutung liegt nahe, dass das atomare Covolumen durch die Affinität (bei einatomigen Elementen durch die Kohäsion) nach demselben Gesetze beeinflusst wird, als das molekulare Covolumen der Gase, Flüssigkeiten und festen Stoffe durch die Kohäsion, dass das Gesetz von Boyle auch für die Anziehungen der Atome Giltigkeit hat.

---

[1]) Dieterici, Wied. Ann. **66**, 839, 1898.

Wenn Wassergas sich in flüssiges Wasser verwandelt, so wird durch die molekulare Anziehung, welche wir Kohäsion nennen, das molekulare Covolumen der Flüssigkeit um so viel kleiner als dasjenige des Gases, wie der Kohäsionsdruck K grösser ist als der Gasdruck p.

Wenn einatomiges Quecksilbergas sich zu dem gleichfalls einatomigen flüssigen Quecksilber verdichtet, so wird offenbar unter dem Einflusse derselben Kohäsion hier das atomare Covolumen nach demselben Gesetze verdichtet werden, wie beim Wasser das molekulare Covolumen.

Eine zusammengesetzte Flüssigkeit ist mit ihrem Dampfe im Gleichgewichte, wenn die molekularen Covolumina sich umgekehrt verhalten, wie die Drucke, unter denen sie sich befinden. Ebenso wird aber ein System von Atomen nur dann eine mit anderen Molekeln im Gleichgewicht befindliche Molekel bilden können, wenn atomares und molekulares Covolumen einer Flüssigkeit sich verhalten wie Kohäsionsdruck zu Affinitätsdruck. Nennen wir letzteren K', so fordert die Gleichgewichtslehre die Beziehung

$$K' \Phi' = K \Phi = p v.$$

Es ist möglich, entsprechend der Berechnung der Kohäsionsdrucke K eine rohe Berechnung der Affinitätsdrucke K' durchzuführen.

Das Schwingungsvolumen des Wasserstoffes ist = 3,1, sein Kernvolumen $(20_{42}) = 0{,}98$, folglich sein atomares Covolumen annähernd = 2,1 cc. Damit 22300 cc Wasserstoff sich im elementaren Zustande unter dem Einflusse der Affinität zu 2,1 cc verdichten, ist ein Affinitätsdruck erforderlich von $^{22300}/_{2,1}$ = ca. 10600 Atmosphären.

Ebenso erhält man für die folgenden Elemente im Elementarzustande:

	Φ'	K'	
Wasserstoff . . .	2,1	10600	Atm.
Sauerstoff . . .	3,8	5900	„
Stickstoff	5,1	4400	„
Fluor	4,4	5100	„
Chlor	7,2	3100	„
Brom	8,9	2500	„
Jod	7,7	2900	„
Schwefel	7,7	2900	„
Phosphor	9,5	2300	„

Ueber die Berechnung von Φ' aus Schwingungsvolumen und Refraktion vergl. 5_{72}, 10_{120}, 14_{1024}, 20_{42}, 21_{45}, 23_{392}, Zeitschr. Physik. Chem. 19_{307} 1896 und Wied. Beibl. 21_{968} 1897.

Die Zahlen können nur eine rohe Giltigkeit beanspruchen. Dieselben stehen aber einigermassen mit dem, was man über die Dissociationstemperaturen dieser Elemente weiss, in Einklang.

In den Verbindungen mit ungleichartigen Atomen erhalten natürlich die Affinitätsdrucke K' andere Werte; so wird K' für Wasserstoff in Verbindung mit Sauerstoff entsprechend der Verkleinerung seines atomaren Covolumens $>$ 10 600 Atmosphären; ebenso wird in diesem Falle K' für Sauerstoff $>$ 10000 Atmosphären. Der Affinitätsdruck von Stickstoff in Verbindung mit Wasserstoff ist $>$ 10000 Atmosphären etc. etc. Aus dem, was früher über die Veränderlichkeit der Schwingungsvolumina gesagt wurde, kann man in rohen Grenzen die Affinitätsdrucke abschätzen.

Nehmen wir an, dass die Metalle im gasförmigen und flüssigen Zustande meistens einatomig sind (31), so kann die Regel aufgestellt werden, dass der Kohäsionsdruck K um so grösser ist, je kleiner das Atomvolumen ist. Danach kommt den Metallen der Eisen- und Platingruppe der grösste Kohäsionsdruck zu; am kleinsten ist derselbe bei der Gruppe der Alkali- und Erdalkalimetalle. Derselbe nimmt ab in den Reihen Na, K, Rb und Cs, sowie Ca, Sr und Ba mit wachsendem Atomgewicht dieser Elemente, was mit den sonstigen Eigenschaften derselben im Einklang steht. Der Affinitätsdruck der Metalle in ihren Verbindungen ergibt sich wie oben aus Schwingungsräumen und Atomrefraktionen.

Wir können versuchen, den Affinitätsdruck auch noch in anderer Weise zu berechnen.

Die intramolekulare Energie, welche einer Grammmolekel Wasserstoff im Gaszustande zugeführt werden muss, damit sich die Temperatur um 1^0 erhöht, ist 1,83 cal.

Nehmen wir an, dass dieselbe zur Ausdehnung des atomaren Covolumens verbraucht wird, so wird $1{,}83 = \frac{1033\,K'\,\Delta\varphi}{42750}$.

Hier ist 42750 das mechanische Wärmeäquivalent, $\Delta\varphi$ die Volumenänderung zweier Wasserstoffatome beim Erwärmen um $1.^0$, K' der Affinitätsdruck in Atmosphären. Eine CH_2-Gruppe dehnt sich nun beim Erwärmen um 100^0 aus um 0,9 bis 1,1 cc, im Mittel = 1,0 cc[1]), beim Erwärmen um 1^0 somit um 0,01 cc. Der Vergleich von Verbindungen, welche sich um zwei Wasserstoffatome unterscheiden, spricht dafür, dass wir in erster Annäherung die Ausdehnung eines Kohlenstoff- und

[1]) Vergl. Horstmann, Landolt-Graham-Otto Kapitel: Volumen.

Wasserstoffatoms gleich gross setzen dürfen. Wir erhalten dann in roher Annäherung die Wärmeausdehnung eines Wasserstoffatoms pro $1^0 = 0{,}0033$ cc und es wird somit $K' = \frac{42750 . 1{,}83}{1033 . 0{,}0066} =$ etwa 11500 Atmosphären.

Wir fanden S. 71 $K' = 10\,600$ Atmosphären. Trotz dieser Annäherung ist das letztere Resultat sehr hypothetisch, und wurde nur mitgeteilt, um auf die bei eingehender Bearbeitung des vorhandenen Zahlenmaterials gewiss brauchbare Methode hinzuweisen. Es dürfte von Interesse sein, die Wärmeausdehnungskoëffizienten der atomaren Covolumina verschiedener Atome mit dem nach der Gleichung $E = C_v - \frac{1}{2}\frac{m u^2}{T}$ berechneten Zuwachs innerer Energie der Gase zusammenzustellen.

Auch eine Berechnung von K' aus den Kompressionskoëffizienten, analog der Berechnung von K (S. 64), dürfte bei genauerer Feststellung jener Koëffizienten möglich sein.

15. Volumen und Aether.

a) Gebundener und freier Aether, und deren relative Dichte.

Wenn wir uns denjenigen Physikern anschliessen, welche dem Aether eine reale Existenz[1]) zuschreiben, so haben wir anzunehmen, dass das atomare wie molekulare Covolumen mit Aether erfüllt ist.

Die Mehrzahl der Physiker unterscheidet nach dem Vorgange von Fresnel zwei Arten von Aether: den freien und gebundenen Aether. Es wird angenommen, dass ein Teil des Aethers an die Materie gebunden ist, und mit derselben durch den Weltenraum wandert[2]). Fresnel vermutet, dass dieser Aether infolge der Anziehung der Materie eine Verdichtung erfahre, und Lodge[3]) meint gelegentlich, dass diese Verdichtung wohl der Dichte der Materie proportional sein könne.

---

[1]) Die Grösse a von van der Waals ($a = Kv^2$) ist proportional dem Quadrate des Molekularvolumens. Demgemäss ist bekanntlich a für Wasserstoff eine sehr kleine Grösse. Ist der Aether ein realer Stoff, so muss die gegenseitige Anziehung der Aetheratome in Anbetracht der geringen Grösse der Aetheratome $= 0$ oder nahezu $= 0$ sein.

[2]) Vergl. Verh. Ges. Deutsch. Naturf. zu Düsseldorf 1898 II, p. 49 u. f.

[3]) Lodge, Neueste Anschauungen über Elektrizität, Leipzig 1896, p. 448.

Die Vermutung lag nahe, dass das atomare Covolumen nichts anderes ist als der Raum für den gebundenen Aether, das molekulare Covolumen der Raum für den freien Aether. Unter dieser Annahme kann man aus der Dielektrizitätskonstante oder dem optischen Brechungsindex[1]) eines Gases die Dichte des gebundenen und freien Aethers[2]) berechnen.

Ist die Menge des in 1 cc Vakuum bei 0° enthaltenen Aethers = 1, so ist die Dielektrizitätskonstante eines Gases bei 0° k_0 = n_0^2 = der Menge des in 1 cc eines Gases enthaltenen Gesamtäthers, $k_0 - 1$ = der Menge des gebundenen Aethers in 1 cc, folglich 22350 $(k_0 - 1)$ = der Menge des in dem Molekularvolumen eines Gases bei 0° enthaltenen gebundenen Aethers. Wird der Raum, welchen dieser Aether einnimmt, gleich der Summe der atomaren Covolumina gesetzt, so wird die Dichte des gebundenen Aethers = $\frac{22350\,(k_0 - 1)}{\Sigma n \Phi'}$; die Dichte des freien Aethers ist = 1.

In der folgenden Tabelle sind die Werte k_0 bezw. n_0^2 (für Natriumlicht) auf Grund der Untersuchungen von Boltzmann, Klemencic, Mascart, Lorentz und Ketteler nach Landolt-Börnsteins Tabellen zusammengestellt. $\Sigma n c_0$ sind die Schwingungsräume für den flüssigen Zustand. Die Schwingungsräume für den Gaszustand sind nach p. 61 = $^4/_{3,44}\ \Sigma n c_{fl}$. Aus $\Sigma n c_{gas}$ erhält man die Summe der atomaren Covolumina $\Sigma n \Phi'$, für den Gaszustand durch Multiplikation mit $^3/_4$. Es ist somit $\Sigma n \Phi'_{gas} = {}^3/_{3,44}\ \Sigma n c_{fl}$.

	$k_0(n_0{}^2{}_{Na})$	$\Sigma n c_{0\,fl}$	$\Sigma n \Phi'_{0\,gas}$	$\frac{22350\,(k_0-1)}{\Sigma n \Phi_0'}$
Wasserstoff . . .	1,000274	6,2	5,41	1,13
Methan	1,000919	22,2	19,36	1,06
Pentan	1,003422	86,1	75,08	1,02
Aethylen	1,001415	32,0	27,90	1,13
Amylen	1,003386	80,0	69,76	1,08
Methyläther . . .	1,001782	43,6	38,02	1,05
Aethyläther . . .	1,003064	75,6	65,92	1,04
Aceton	1,002180	53,5	46,65	1,04
Methylacetat . .	1,002326	58,9	51,36	1,01
Aethylformiat . .	1,002390	58,9	51,36	1,04
Aethylacetat . .	1,002990	74,9	65,31	1,03
Methylpropionat .	1,002946	74,9	65,31	1,00

Aus der Tabelle ist zu folgern:

In zahlreichen Verbindungen (Kohlenwasserstoffen, Aethern,

---

[1]) Bei Gasen gilt die Gleichung $k = n^2$.

[2]) Es ist gewiss bemerkenswert, dass die Metalle als solche kein molekulares Covolumen, d. h. keinen freien Aether einschliessen. Dieses ist wohl ein Hauptgrund für ihr Verhalten in elektrischer Hinsicht.

Estern, Ketonen etc.) hat der gebundene Aether dieselbe oder sehr angenähert dieselbe Dichte wie der freie Aether[1]).

Für andere Hydroxyl-, Stickstoff- und namentlich halogenhaltige Gase zeigt sich, dass die Dichte des gebundenen Aethers nur dann = 1 wird, wenn wir für die Schwingungsräume $\Sigma n c$ die maximalen Schwingungsräume (S. 22) einsetzen, das sind diejenigen Räume, welche die Atome einnehmen würden, wenn dieselben nicht durch die Anziehung anderer Atome verkleinert würden.

Hieraus folgt, dass durch die Anziehung eines einzelnen materiellen Atoms auf den es umgebenden gebundenen Aether keine Verdichtung dieses Aethers stattfinden kann, dass dagegen der gebundene Aether anscheinend eine Verdichtung erfahren kann durch die gegenseitige Anziehung mehrerer materiellen Atome aufeinander.

Die Gleichung $\frac{22350\ (k_0 - 1)}{\Sigma n \Phi_0'} = \frac{22350\ (n_0^2 - 1)}{\Sigma n \Phi_0'} = 1$ ist von besonderem Interesse für die Berechnung der maximalen Schwingungsräume und atomaren Covolumina.

Das überraschend einfache und physikalisch beachtenswerte Ergebnis, zu welchem hier die Aethertheorie in Verbindung mit meiner Volumtheorie geführt haben, kann zu Gunsten beider Theorieen gedeutet werden. Insbesondere verleiht es unserer Annahme, dass das atomare Covolumen der Raum für den gebundenen Aether sei, einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit.

Ebenso wird die noch immer offene und gegenwärtig im Vordergrunde des Interesses[2]) stehende Frage, ob der Aether sich mit der Materie im Weltenraume fortbewegt, durch meine Volumenarbeiten in dem Sinne beantwortet, dass dies in der That für einen Teil des Aethers, den gebundenen Aether der Fall ist.

b) Die elektrische Ladung der Ionen. Das Kontraktionsgesetz (p. 47) und das elektrolytische Gesetz von Faraday.

Nach S. 47 u. f. ist die Kontraktion, welche jedes Gramm Ion eines beliebigen binären Elektrolyten bei der Lösung in Wasser hervor-

[1]) In seinen soeben erschienenen sehr interessanten Arbeiten: Sur la réalisation d'un liquide optiquement vide, Bull. Acad. Belg. **3**, 174, 1899 u. **4**, 300, 1899, vergl. p. 301 u. 313, gelangt Spring zu dem mit obigem übereinstimmenden Ergebnis, dass die Dichte des Aethers im Wasser sowie zahlreichen wässerigen Lösungen überall gleich gross sein müsse.

[2]) Vergl. Verh. Deutsch. Naturf. Vers. Düsseldorf 1898 II, p. 49.

bringt, gleich oder annähernd gleich gross. Nach dem elektrolytischen Gesetze von Faraday ist die Elektrizitätsmenge, welche ein einwertiges Ion mit sich führt, ebenfalls gleich gross, und von der Natur der Ionen unabhängig.

Drude und Nernst[1]) haben versucht, einen Zusammenhang von elektrischer Ladung der Ionen und ihrer Kontraktion in der Weise herzustellen, dass sie die elektrische Ladung als die Ursache der Kontraktion ansahen. Ich habe nachgewiesen (8_{323}), dass diese Annahme auf irrtümlichen Voraussetzungen beruhe, denn zwischen Nichtleitern und Ionen besteht in Bezug auf die Kontraktion kein Unterschied.

Umgekehrt scheint aber ein naher Zusammenhang des von mir aufgefundenen Kontraktionsgesetzes und des Gesetzes von Faraday in der Weise zu bestehen, dass die Kontraktion nicht die Folge, sondern die Ursache der elektrischen Ionenladung ist.

Nach den Anschauungen der Maxwellschen Schule in England[2]) sind die Begriffe: Elektrizität und Aether gleichbedeutend.

Wenn nun ein Ion bei der Lösung in Wasser oder bei der Fortbewegung in Wasser eine Kontraktion ausübt, so heisst dies natürlich, dass eine gewisse Menge Aether verdrängt wird, und das Kontraktionsgesetz besagt somit nichts anderes, als dass die durch ein beliebiges einwertiges Ion verdrängte Aethermenge von der Natur der Ionen unabhängig ist. Bewegt sich nun ein solches Ion von einem Pol zum anderen, so haben wir nach unseren weiter oben entwickelten Anschauungen anzunehmen, dass es von Wassermolekel zu Wassermolekel wandert, unter Bildung labiler Hydrate, die von ständigen Kontraktionen und Dilatationen begleitet sind. Jedes gleichwertige Ion setzt dieselbe Aethermenge in Bewegung, es entsteht ein und dieselbe Aetherwelle oder, was hiemit gleichbedeutend ist, das Ion transportiert dieselbe Elektrizitätsmenge von dem einen zum andern Pole.

Die hier entwickelten Ansichten[3]) bedürfen einer weiteren ex-

[1]) Drude und Nernst, Zeitschr. Physik. Chemie **15**, 79, 1894.

[2]) Vergl. Lodge l. c.

[3]) Zu sehr verwandten Ansichten ist Spring gelangt (vergl. Bull. Acad. Belg. (3) **35**, 780, 1898. Derselbe citiert einen zuerst in ähnlichen Worten von ihm und später von Towbridge gethanen Ausspruch: Whenever the force of attraction between masses or molecules is modified in any way, a difference of electrical potential results. Spring bemerkt hiezu: Ce principe nous rend compte de l'origine de l'éléctricité dans la dissolution d'un sel dans l'eau, dans l'ionisation d'un métal qui se désagrège dans la solution d'un des sels. Noch

perimentellen und theoretischen Begründung; immerhin schien es mir schon jetzt wünschenswert, auf die von mir vermuteten Beziehungen von Kontraktion und elektrolytischer Ladung der Ionen hinzuweisen.

16. Schlussbemerkungen.

Als das wesentlichste Ergebnis der vorliegenden Arbeit erscheint mir die Einführung „des molekularen Covolumens“ in die räumliche Chemie und die hiedurch ermöglichte Uebertragung der Gasgesetze auf Flüssigkeiten und feste Stoffe.

Sollte sich später herausstellen, dass der Binnendruck der Flüssigkeiten bei gleicher Temperatur nicht genau derselbe ist, so würde das Gesetz von Avogadro für Flüssigkeiten, wie auch für feste Stoffe keine strenge Giltigkeit beanspruchen können; aber in jedem Falle würde diesem Gesetze eine annähernde Geltung zukommen.

Durch die Analogie der verschiedenen räumlichen Begriffe sind die Eigenschaften der drei Aggregatzustände einander näher gerückt, und der absolute Nullpunkt hat zunächst auch für Flüssigkeiten dieselbe Bedeutung erlangt, wie für Gase.

Es hat sich gezeigt, dass die bisher nur allzusehr vernachlässigte Chemie der Atomräume auf die verschiedensten Gebiete der Chemie und Physik befruchtend einwirkt, und ich hege die Zuversicht, dass, wenn dem, was hier mitgeteilt wurde, einige Bedeutung zukommt, dieselbe weniger in dem liegt, was bisher erreicht wurde, als vielmehr in dem, was bei intensiverer Bearbeitung dieses für Physiker wie Chemiker gleich dankbaren Gebietes noch erreicht werden kann.

Litteratur.

1. Ueber Molekularvolumina gelöster Stoffe. Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 2524 bis 2533, 1892.
2. Ueber die Molekularvolumina gelöster Alkalisalze und Säuren, und deren Beziehungen zu den Atomvolumen der Elemente. Zeitschr. Anorg. Chemie **3**, 1 bis 23, 1892.
3. Das atomare und molekulare Lösungsvolumen. Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 3173 bis 3178, 1894.
4. Die Grundlagen eines neuen Systems der Elemente. Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 3178 bis 3181, 1894.

---

bemerkenswerter sind die neuesten Ausführungen Springs, Bull. Acad. Belg. (**4**), 300, 1899, insbesondere p. 313. Aus dem Umstande, dass die wässerigen Lösungen der Elektrolyte optisch leer sind, folgert Spring mit Recht, dass: on devra regarder la présence des jons libres dans le dissolvant comme ne déterminant pas une condensation inégale de l'éther au point d'altérer la transparence du liquide.

5. Das atomare und molekulare Lösungsvolumen. Zeitschr. Anorg. Chemie **8**, 12 bis 76, 1895.
6. Die Grundlagen eines neuen Systems der Elemente. Zeitschr. Anorg. Chemie **8**, 77 bis 80, 1895.
7. Methode der Molekulargewichts- und Konstitutionsbestimmung. Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 411 bis 418, 1895.
8. Ueber die Ursache des osmotischen Druck und der Ionisation. Zeitschr. Anorg. Chemie **8**, 323 bis 337, 1895.
9. Molekulargewichtsbestimmungen fester, flüssiger und gelöster Stoffe. Zeitschr. Anorg. Chemie **8**, 338 bis 347, 1895.
10. Ueber das molekulare Lösungsvolumen und Molekularvolumen organischer Verbindungen. Ann. Chem. Pharm. **290**, 44 bis 122, 1895.
11. Ueber das Molekularvolumen. Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 2722 bis 2728, 1895.
12. Molekularvolumetrische Methode der Molekulargewichtsbestimmung. I. Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 2728 bis 2730, 1895.
13. Molekularvolumetrische Methode der Molekulargewichtsbestimmung. II. Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 2924 bis 2928, 1895.
14. Molekularvolumetrische Methode der Molekulargewichtsbestimmung. III. Ber. d. d. chem, Ges. **29**, 1023 bis 1029, 1896.
15. Ausdehnung der Gesetze von Gay-Lussac und Avogadro auf homogene Flüssigkeiten und feste Stoffe. Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 3292 bis 3302, 1895.
16. Ueber Racemie. Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 1394 bis 1397, 1896.
17. Ueber die Tautomerie der Acetessigester. Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 1715 bis 1723, 1896.
18. Lichtbrechung und Dichte. Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 2731 bis 2739, 1896.
19. Methoden der Molekulargewichtsbestimmung homogener Flüssigkeiten. Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 265 bis 277, 1897.
20. Ueber die Atomrefraktionen von Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, und den Halogenen. Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 39 bis 42, 1897.
21. Ueber die Atomrefraktionen des Stickstoffs. Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 43 bis 47, 1897.
22. Ausdehnung des Gesetzes von Boyle-van der Waals-Gay-Lussac auf homogene Flüssigkeiten. Wied. Ann. **61**, 380 bis 389, 1897.
23. Zur Kinetik der Flüssigkeiten. Wied. Ann. **61**, 391 bis 395, 1897.
24. Ausdehnung des Gesetzes von Avogadro auf homogene Flüssigkeiten. Wied. Ann. **61**, 396 bis 399, 1897.
25. Ueber osmotischen Druck und elektrolytische Dissociation. Wied. Ann. **62**, 490 bis 506, 1897.
26. Ueber Molekulargewichte fester Stoffe. Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 131 bis 136, 1898.
27. Ueber osmotischen Druck und elektrolytische Dissociation. Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 154 bis 159, 1898.
28. Erwiderung an Hrn. Jahn. Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 160 bis 162, 1898.
29. Ueber die Molekulargewichtsbestimmung fester Stoffe. Erwiderung an Hrn. Fock. Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 1081 bis 1083, 1898.
30. Einige Eigenschaften aromatischer Oxyverbindungen. Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 1506 bis 1571, 1898.
31. Ueber die Verdampfungswärme einiger Elemente und ihr Molekulargewicht in flüssigem Zustand. Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 1562 bis 1565, 1898.

G.E.STECHERT
& Co.
NEW YORK

UNIVERSITY OF ILLINOIS-URBANA
3 0112 072878074